J. Teste.

Caen 1955.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542714_0004

UNIVERSITE DE CAEN

FACULTE des SCIENCES

N° d'ordre : 22

T H E S E S

Présentées

A la Faculté des Sciences

de l'Université de CAEN

en vue de l'obtention du grade

de Docteur ès-sciences

par

Jean TESTE

Ingénieur-Chimiste

Licencié ès-sciences physiques

---

Ière Thèse - Recherches sur la sulfuration de composés organique

2ème Thèse - Propositions données par la Faculté :

"Utilisation d'atomes traceurs en Chimie Organique"

Présentées et soutenues le 24 JUIN 1955

JURY

M. LOZAC'H, Président

MM. BACHELET, VIALLE ) Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

# PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE des SCIENCES de CAEN

---

DOYEN : M.MOREAU
ASSESSEUR: M.LOZAC'H

MM.MOREAU, Professeur (Botanique)
DANGEARD, Professeur (Géologie et Paléontologie)
SCHERER, Professeur (Physique Générale et Minéralogie)
LOZAC'H, Professeur (Chimie Générale)
PAILLOUX, Professeur (Mécanique Rationnelle)
APERY, Professeur (Calcul différentiel et intégral)
JACQUET, Professeur (Microbiologie)
BOCQUET, Professeur (Zoologie)
COLOMBANI, Professeur (Physique)
LE ROUX, Professeur sans Chaire (Physique Appliquée)
Mme WALTER-LEVY, Professeur sans chaire (Chimie)
MM. REY, Professeur sans chaire (Zoologie)
BACHELET, Maître de conférences (Chimie générale)
VIALLE, Maître de conférences (Chimie Organique et Biol.)
HERVE, Chargé d'Enseignement (Mathématiques)
COJAN, Maître de conférences (Physique)
SCHNELL, Maître de conférences (Botanique)
GRAFF, Maître de conférences (Chimie)
CAMPBELL, Maître de conférences (Mathématiques)
Mme LE ROUX, Maître de conférences adjoint (Zoologie)
M. LAGET, Chef de travaux (Physique)
Mme R.CHAUVENET, Chef de travaux (Chimie)
MM.MESLIN, Chef de travaux (Botanique)
PAREYN, Chef de travaux (Géologie)
MABBOUX-STROMBERG, Chef de travaux (Physique)
LEGRAND, Chef de travaux (Chimie)
SAUDRAY, Chef de Travaux (Zoologie)
Mlle THIEULIN, Assistante (Chimie)
M. MARIE, Assistant (Physique)
Mme GHINEA, assistante (Mathématiques)
MM.DOGUET, Assistant (Botanique)
HAMELIN, Assistant (Physique)
BOULLARD, Assistant (Botanique)
Mme STEEG, Assistante Déléguée (Microbiologie)
Mlle LEMAITRE, Assistante (Géologie)
Mme BAUDUIN, Assistante (Zoologie)
MM.SAUSSEY, Assistant (Zoologie)
MOLLIER, Assistant (Chimie)

M.CAUCAL, Secrétaire Principal des Facultés

A Monsieur le Professeur N.Lozac'h

témoignage de ma sincère reconnaissance

AMICIS ET MEIS

TABLE des MATIERES

---


| | Pages |
|---|---|
| Introduction | 1 |
| Chapitre I - Etude de l'action du soufre sur quelques alcényl-thiophènes | 6 |
| Chapitre II - Action du pentasulfure de phosphore sur quelques composés carbonylés du thiophène | 20 |
| Appendice - Oxydation de l'acétyl-2 éthyl-5 thiophène | 35 |
| Chapitre III - Etude de la sulfuration de quelques composés comportant une liaison acétylénique | 40 |
| Conclusion | 52 |
| Bibliographie | 54 |


---

# INTRODUCTION

## HISTORIQUE

L'action du soufre sur les corps comportant une ou plusieurs liaisons éthyléniques a été étudiée depuis longtemps : la vulcanisation du caoutchouc en a été la première application pratique. Mais la sulfuration est un phénomène assez difficile à étudier, qui donne naissance à des mélanges complexes, d'où l'on peut difficilement isoler des composés avec quelque sûreté.

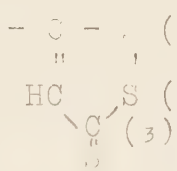
Depuis assez longtemps toutefois, on connaît les dérivés du thiophène. Le thiophène lui-même a été isolé en 1882 par Victor MEYER (I), qui établit sa structure, puis réalise sa synthèse par action du pentasulfure de phosphore sur l'aldéhyde ou l'acide succinique (2,3); en 1883 V.MEYER et T.SANDMEYER (4) obtiennent le thiophène par action de l'acétylène sur le soufre.Depuis, la chimie du thiophène et de ses dérivés s'est beaucoup développée (5). La synthèse du thiophène (à partir du butane et du soufre), est entrée dans la pratique industrielle ces dernières années aux Etats-Unis (6).

Depuis assez longtemps, cependant, de nombreux chercheurs ont observé que les composés thiophéniques n'étaient pas les seuls à se former par action du soufre sur les corps organiques : notons d'abord la formation de sulfures et de polysulfures : ces corps sont encore mal connus à l'heure actuelle. Dans ce domaine, citons les travaux de E.H.FARMER et F.W. SHIPLEY (7,8). En 1885, BARBAGLIA isole un dérivé cristallisé de formule $C_5H_6S_3$, obtenu par action du soufre sur l'aldéhyde isovalérianique (9).

En 1916 W.FRIEDMANN signale l'existence du "thio-ozonides" dans le produit de la réaction du soufre sur divers composés, le linalol en particulier (10a et b).

En 1922 MANSEAU décrit la préparation d'un "bisulfure d'anéthole" cristallisé, par action du soufre sur l'anéthole (II). Avec l'étude de l'action du soufre sur l'anéthole vers 200°, la chimie des composés organiques sulfurés a fait, plus récemment, de rapides progrès (12,13,14,15). En 1946, C.GAUDIN (13) donne la première formule exacte du trithioanéthole :

En 1947, O.GAUDIN et N. LOZAC'H (15) ont proposé pour ce radical $-C_3H S_3$, une formule développée qui fut confirmée peu après par N.LOZAC'H (16) :



Cette formule cyclique a été confirmée depuis par la préparation et l'étude de nombreux composés comportant cet hétérocycle. Parmi les diverses dénominations utilisées pour désigner de tels corps, nous adopterons celle de dithiole-1,2 thione-3. Ces dernières années, de nombreux mémoires ont paru sur la préparation et l'étude des dithioles-1,2 thiones-3. Nous résumerons brièvement les travaux publiés depuis 1947.

De nombreuses dithiole-1,2 thiones-3 ont été préparées par action du soufre vers 200° sur des dérivés du propylène, où la chaîne propylénique est rattachée à un radical aliphatique (17,18,19) ou à un radical aromatique (ou hydroaromatique) substitué ou non sur le noyau (20,21,22); en 1952, Y.MOLLIER étend cette réaction à la série du naphtalène (23).

On peut préparer également les dithiole-1,2 thiones-3 par action du pentasulfure de phosphore sur certains composés organiques : déjà en 1915 A.MANESSIER avait préparé la benzo-4,5 dithiole-1,2 thione-3 par action du pentasulfure de phosphore sur la saccharine (24). En 1952 N.LOZAC'H et L.LEGRAND (25,26) préparent des dithiole-thiones par action du pentasulfure de phosphore sur des esters $\beta$-cétones ou $\beta$-aldéhydes :

Cette méthode de préparation s'est avérée particulièrement fructueuse.

Enfin, des dithiole-thiones portant des substituants de nature diverse ont été préparées ces dernières années : citons les travaux de L.LEGRAND en série pyridinique (33) et de B.BOTTCHER et F.BAUER dans la série du furanne et du thiophène (34).

Nous avons voulu poursuivre la préparation des dithiole-1,2 thiones-3 en série thiophénique ; nous avons déjà signalé nos premiers résultats dans ce domaine (27,28).

Tandis que nous poursuivions ces travaux, Y.MOLLIER a signalé avoir obtenu une dithiole-thione à radical thiophénique par action du soufre sur le diméthyl-2,5 hexyne diol-2,5 (35).

PROPRIETES PHYSIQUES DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3

Ce sont en général des composés cristallisés dont la couleur varie du jaune-orangé au rouge-violet foncé, selon la nature des substituants et les conditions de cristallisation.

Quand ils sont bien purifiés, ces composés n'ont pas d'odeur et possèdent une saveur amère à peine marquée . Mais si on les chauffe à l'air libre, ils se décomposent en dégageant une odeur âcre très désagréable, qui est caractéristique. Ils sont en général très peu solubles dans l'eau, et assez peu solubles dans la plupart des solvants organiques.

PROPRIETES CHIMIQUES DES DITHIOLE-1,2 THIONES-3

L'activité chimique des dithiole-thiones est due en grande partie à la présence de la fonction thione.

Dérivés d'addition

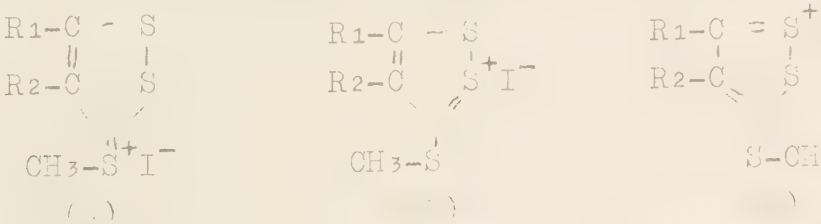
Les dithiole-thiones donnent des produits d'addition avec de nombreux corps minéraux ou organiques.

Citons d'abord les halogènes (13 b, 16bis). Citons aussi les sels métalliques (29,13 b, 16bis) en particulier d'or, de cuivre, d'argent, de cadmium, de zinc, de bismuth, d'antimoine, d'étain et de mercure. Nous verrons plus loin que l'on utilise le chlorure mercurique pour séparer les dithiole-thiones du mélange complexe que constitue presque toujours le produit brut de la sulfuration : la dithiole-thione présente dans le milieu précipite à l'état de composé d'addition avec le chlorure mercurique : on peut isoler ce complexe par essorage, et on libère ensuite la dithiole-thione.

Les dithiole-thiones donnent également des dérivés d'addition avec les chlorures de thionyle et de sulfuryle (29), les esters aliphatiques d'acides minéraux (30,31), en particulier l'iodure de méthyle.

Citons aussi le complexe obtenu avec le p-toluène sulfonate de méthyle (31).

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à préparer des dérivés d'addition de dithiole-thiones et d'iodure de méthyle : On peut considérer que pour ces composés il y a résonance entre plusieurs formes, entre autres :



La forme A doit-être dénommée : iodure de méthyl-dithiolydène sulfonium. Les formes B et C doivent-être nommées : iodure de méthyl mercapto dithiolylium. Cette dernière dénomination est aussi valable pour les formes que l'on peut imaginer avec la charge positive sur un atome de carbone. C'est cette dernière dénomination que nous adopterons désormais.

Oximes

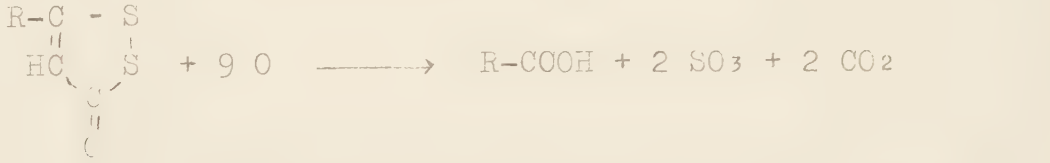
Les dithiole-thiones peuvent donner, par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine, les oximes correspondantes.

Mais cette réaction (nous le verrons plus loin), n'est pas absolument générale, un certain nombre de dithiole-thiones n'ont pu être transformées en oximes. En particulier, celles qui portent en $\alpha$ de la fonction thione un substituant lourd (benzénique par exemple) résistent habituellement à l'oximation. Un tel fait n'est pas absolument nouveau : on sait en effet que certaines cétones très substituées ne donnent pas d'oxime (32).

Réactions d'oxydation

En milieu acétonique l'oxydation permanganique se fait en deux stades : le premier respecte le cycle sulfuré, on obtient la dithiole-1,2 one-3

Le second conduit à l'acide organique correspondant par destruction du cycle dithiolique.



Un excès de permanganate transforme les sulfites en sulfates.

Cette réaction en deux stades a été mise en évidence avec la paraméthoxy-phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (20), dont elle a permis d'établir la structure. Ce résultat s'étend à d'autres dithiole-thiones, en particulier la diméthoxy-3',4' phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (20), et la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3 (21). On peut également oxyder les dithiole-thiones par l'acide chromique (17).

Action des alcalis

Les alcalis en solution aqueuse concentrée, même en l'absence d'air, détruisent le cycle dithiolique ; on obtient l'acide organique correspondant (18,21). Cette réaction a surtout été étudiée par R.S. SPINDT et ses collaborateurs dans le cas de dithiole-thiones portant des radicaux aliphatiques, pour établir leur structure (19).

OBJET DE CE TRAVAIL

Nous avons étendu à la série thiophénique les méthodes déjà connues pour la préparation de dithiole-thiones de la série du benzène : dans un premier chapitre nous exposerons l'étude de l'action du soufre sur divers alcényl-thiophènes : dans un second chapitre nous étudierons la préparation de dithiole-thiones thiophéniques par l'action du pentasulfure de phosphore sur des composés $\beta$ -dicarbonylés dérivés du thiophène ou de ses homologues. Nous avons enfin essayé d'obtenir des dithiole-thiones thiophéniques par d'autres méthodes: en particulier, poursuivant les travaux de Y.MOLLIER (35), nous avons tenté d'effectuer la synthèse simultanée du noyau dithiolique et du noyau thiophénique en faisant agir le soufre sur des $\gamma$ -glycols acétyléniques. Contrairement à notre attente, nous avons obtenu par cette voie des dérivés du thiéno-2,3/3',2' thiophène et non des dithiole-thiones. Pour compléter cette étude, nous avons montré qu'il était possible de sulfurer les alcools $\alpha$ -acétyléniques et même les alcools saturés, en dithiole-thiones correspondantes. Ces derniers travaux ont été groupés dans un troisième chapitre.

---

# CHAPITRE I

## ETUDE DE L'ACTION DU SOUFRE SUR QUELQUES ALCENYL-THIOPHENES

### SULFURATION DU THIENYL-2' : I PROPENE

L'action du soufre à 200° sur ce composé nous a donné la thiényl-2' : 5 dithiol -1,2 thione-3.

Cette dithiole-thione avait déjà été obtenue à partir de la thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 one-3, elle-même préparée par action du soufre sur le thiényl-2' : 3 acrylate d'éthyle. (34)

Nous décrivons dans le Chapitre II deux autres synthèses de cette dithiole-thione.

### Thiényl-2' :I propène

Nous avons d'abord fait agir le méthyl-formanilide sur le thiophène en présence d'oxychlorure de phosphore, pour obtenir le formyl-2 thiophène, d'après une méthode décrite dans Organic Synthèses (36).

Ce formyl-2 thiophène est traité par le bromure d'éthyl-magnésium, et l'alcool obtenu est déshydraté en thiényl-2' :I propène.

On fait tomber peu à peu le formyl-2 thiophène, dilué de deux fois son volume d'éther anhydre, dans un ballon contenant une solution éthérée de bromure d'éthyl-magnésium fraîchement préparée, employée en léger excès. Il se forme une poudre cristalline blanchâtre. Quand tout le formyl-thiophène a été ajouté, on chauffe à léger reflux pendant 2 heures, puis laisse reposer une nuit pour terminer la réaction.

On surmonte le ballon d'un entonnoir rempli de petits cubes de glace, qui constituent un réfrigérant à reflux très efficace. On y verse une solution glacée de chlorure d'ammonium calculée en large excès pour hydrolyser le complexe magnésien. Quand la réaction est terminée, on essore le produit de la réaction et lave le résidu solide par l'éther. On décante la solution éthérée et extrait deux fois la phase aqueuse à l'éther. Les solutions éthérées, réunies, sont lavées deux fois par très peu d'eau, et séchées sur carbonate de potassium.

L'éther chassé, on ajoute au résidu 5 à 10gr de bisulfate de potassium fondu. On chauffe : de l'eau distille. Le produit mousse ce qui rend la conduite de l'opération assez délicate. Nous avons obtenu les meilleurs résultats en arrêtant le chauffage quelques minutes après que l'eau commence à passer, et en continuant à chasser l'eau en établissant progressivement le vide. On distille enfin sous vide le thiényl-I propène formé. Le distillat est repris à l'éther, lavé par une solution de bisulfite de sodium (pour éliminer éventuellement l'aldéhyde non transformé), puis on lave à l'eau. On sèche sur carbonate de potassium et chasse l'éther.

On ajoute un peu de tert-butyl catéchol (pour empêcher l'altération du produit par la chaleur) puis on rectifie soigneusement . Le thiényl-2' propène passe, en un palier très net, à 63° sous 14mm. $n_D^{24}$ = 1,5715. C'est un liquide incolore qui s'altère rapidement à l'air et à la lumière. Rendement de la préparation : 25% par rapport au formyl-2 thiophène.

Sulfuration

Dans un ballon de 250 cc à 3 tubulures, on met 11 gr de thiényl-2' : 1 propène et 11 g de soufre en fleur. Le ballon est muni d'un thermomètre intérieur, et d'un réfrigérant ascendant, qui est relié à un dispositif d'évacuation (pour se débarrasser de l'hydrogène sulfuré dégagé en cours de réaction).

On chauffe à l'aide d'un bain métallique, pendant une heure et demie à 200° (température du thermomètre intérieur). On cesse alors le chauffage et reprend le produit de la réaction encore chaud par 200 cc environ de xylène. On laisse reposer 12 heures environ. On filtre le soufre précipité, et chasse le xylène au bain-marie sous vide. On reprend le résidu par l'éther (250 à 300 cc) et laisse reposer 12 heures la solution qui est fortement colorée en rouge. On ajoute ,5 g de chlorure mercurique dissous dans 20 cc environ d'acétone : le complexe mercurique précipite. Au bout de 10 minutes environ on l'essore et lave à l'éther jusqu'à ce que le solvant passe à peu près incolore. On broie le complexe mercurique dans un mortier en présence d'acétone puis on y ajoute une solution aqueuse de sulfure de sodium. On triture jusqu'à décomposition de complexe et on ajoute de l'éther pour dissoudre la dithiole-thione régénérée.

On peut également conduire cette décomposition dans un bécher, à l'aide d'un agitateur du type turbine; ce second procédé présente certains avantages, surtout lorsque la quantité de complexe mercurique à décomposer dépasse une vingtaine de grammes. On essore, décante, puis extrait soigneusement la solution aqueuse à l'éther. Les solutions éthérées, réunies, sont lavées plusieurs fois : d'abord par une solution de soude à 10%/environ, puis par l'eau. On sèche sur chlorure de calcium

et chasse l'éther. On reprend le résidu par 100 cc environ de benzène et fait bouillir 1/2 heure à reflux en présence de charbon végétal. On filtre et concentre, pour ne laisser que 1 cc environ de benzène. Après refroidissement et repos, des cristaux brun-rouge apparaissent. On recristallise dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant. On obtient ainsi la thiényl-2' :5 dithiole-1,2 thione-3, qui fond à 130°. (Bloc Maquenne).

Analyse - Calculé pour $C_7H_4S_4$ : C 38,86 H 1,86

Trouvé : C 39,19 - 39,42 H 2,14 - 2,19
La littérature indique F = 128° (34)

OXIME - 0,15 g de dithiole-thione sont dissous dans 100 cc d'alcool contenant 0,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,3 g d'acétate de sodium. On fait bouillir à reflux pendant 40 heures environ, en rajoutant de temps en temps des portions de 0,5 g de chlorydrate d'hydroxylamine ; la solution se décolore et dégage de l'hydrogène sulfuré. On précipite l'oxime par addition d'eau. On essore, et recristallise dans le benzène puis le cyclohexane.

On obtient des aiguilles jaune-clair, fondant à 182° - 183°

Analyse - Calculé pour $C_7H_5S_3ON$ : C 39,04 H 2,34

Trouvé : C 38,86 - 38,96 H 2,72 - 2,88

SULFURATION DU THIENYL-2':2 BUTENE-2

En l'absence de solvant, l'action du soufre à 200° sur ce composé ne nous avait pas permis d'obtenir de dithiole-thione, mais nous avions pu isoler, des produits de la réaction, le bithiényle-2 :3', formé selon la réaction :

Ce composé n'est pas décrit dans la littérature.

Nous avons ensuite effectué la sulfuration en solution dans le benzoate d'éthyle, ce qui nous a donné également du bithiényle-2 :3', mais cette fois nous avons pu isoler en outre de la méthyl-5 thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3.

Nous décrivons, dans le Chapitre II, une autre synthèse de cette dithiole-thione.

Thiényl-2' :2 butène-2

Nous avons d'abord fait agir le chlorure d'acétyle sur le thiophène, en présence de tétrachlorure d'étain, pour obtenir l'acétyl-2 thiophène, d'après une méthode décrite dans Organic Syntheses (37).

Cet acétyl-2 thiophène est traité par le bromure d'éthylmagnésium, et l'alcool obtenu est déshydraté en thiényl-2':2 butène-2, d'après la méthode que nous venons de décrire.

Le thiényl-2' :2 butène-2 distille, en un palier très net, à 85-88° sous 15 mm. $n_D^{23} = 1,5648$. C'est un liquide incolore qui s'altère rapidement à l'air et à la lumière. Le rendement de la préparation est de 65°/o par rapport à l'acétyl-2 thiophène.

Sulfuration

1er ESSAI - Nous avons fait agir 14 g de thiényl-2' :2 butène-2 sur 14 g de soufre, dans les conditions exposées plus haut.

Le traitement du produit de la réaction selon le mode opératoire déjà exposé ne nous a pas permis d'isoler de dithiole-thione. Nous avons alors traité le filtrat de la précipitation mercurique : on le lave d'abord par une solution de sulfure de sodium (pour éliminer les produits mercuriques), puis par une solution de soude et enfin par l'eau. On sèche. L'éther chassé, on distille le résidu sous 5 mm. Le distillat se solidifie partiellement par refroidissement, on le recristallise dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant : on obtient ainsi de belles paillettes incolores (fondant à 65°) de bithiényle-2' :3'.

Analyse - Calculé pour $C_8H_6S_2$ C 57,79 H 3,64
Trouvé : C 57,60-57,54 H 3,76-3,85

2ème ESSAI - 25 g de thiényl-2' :2 butène-2, 25 g de soufre, et 125 g de benzoate d'éthyle sont chauffés à léger reflux pendant une heure et demie dans l'appareil décrit plus haut. Le thermomètre intérieur marque 210° environ. Le produit de la réaction, refroidi, est repris par 400 cc environ d'éther. On laisse reposer 12 heures, on filtre. La solution éthérée est traitée par du chlorure mercurique en solution acétonique : le complexe brun-clair formé est essoré et lavé soigneusement à l'éther, pour bien éliminer le benzoate d'éthyle qu'il a tendance à retenir.

On régénère la dithiole-thione de la manière habituelle. Le produit brut obtenu est dissous dans l'éther de pétrole et chromatographié sur une colonne d'alumine. On élue avec de l'éther de pétrole contenant 5 à 10°/o de benzène, car les dithiole-thiones sont moins fortement adsorbées que les impuretés sulfurées contenues dans le produit brut. On a ainsi obtenu, après recristallisation dans l'alcool, la méthyl-5 thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3, cristaux bruns fondant à 76°.

Analyse - Calculé pour $C_8H_6S_4$ : C 41,70 H 2,63

Trouvé : C 41,55 - 41,38 H 2,67 - 2,68

IODURE DE METHYL-MERCAPTODITHIOLYLIUM - Nous avons préparé ce dérivé d'après une méthode connue (30-31) :

500mg de méthyl-5 thiényl-2' :4 dithiole-thione sont dissous dans 50 cc d'acétate de butyle. On ajoute 10 g environ d'iodure de méthyle, et on fait bouillir à reflux pendant 1 heure. Après un repos de 12 heures environ, on essore le précipité, et lave par un peu de benzène. On a ainsi obtenu l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium correspondant à la méthyl-5 thiényl 2' :4 dithiole-1,2 thione-3 ; c'est une poudre microcristalline brun-clair, fondant vers 170° en se décomposant.

ESSAIS DE PREPARATION DE L'OXIME - Les essais d'oximation de la dithiole-thione par la méthode décrite plus haut n'ont pas donné de résultat.

Nous avons alors essayé d'obtenir l'oxime à partir de l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium (30) :

500 mg d'iodure, 100 cc d'acide acétique cristallisable, 1 à 2 cc de pyridine sont chauffés à reflux pendant 10 minutes environ, pendant que l'on ajoute progressivement 1 g environ de chlorhydrate d'hydroxylamine. La solution, d'abord rouge-brun foncé, se décolore. On laisse refroidir et on verse dans 500 cc d'eau. L'extraction de cette solution au benzène n'a pas donné de résultat.

Le filtrat de la précipitation mercurique a été traité de la même manière que celui résultant du premier essai de sulfuration : après lavage et séchage, on a chassé l'éther ; le benzoate d'éthyle a été éliminé par distillation sous 13 mm, on distille finalement le résidu sous 5 mm, ce qui nous a permis d'isoler dans ce cas également du bithiényle-2:3'.

SULFURATION DU METHYL-5' THIENYL-2':2 BUTENE-2

L'action du soufre (en solution dans le benzoate d'éthyle) sur ce composé, nous a donné la diméthyl-5,5' thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3, selon la réaction habituelle.

Du produit de la même sulfuration, nous avons également isolé le méthyl-5 bithiényle-2 :3', qui n'est pas décrit dans [illegible].

Méthyl-5' thiényl-2' :2 butène-2

L'acide lévulique, par action du pentasulfure de phosphore, donne le méthyl-2 thiophène (38). Ce composé est acétylé en méthyl-5 acétyl-2 thiophène selon le procédé décrit précédemment pour l'acétyl-2 thiophène.

On passe à l'alcényl-thiophène par le procédé habituel.

La méthyl-5' thiényl-2' :2 butène-2 bout à 104-105° sous 17 mm. $n_D^{13}$ = 1,5536. Il a des propriétés physiques analogues à celles des homologues déjà décrits. Le rendement de la préparation est de 77% par rapport au méthyl-5 acétyl-2 thiophène

Sulfuration

26 g d'alcényl-thiophène ont été traités par 26 g de soufre, en solution dans 125 g de benzoate d'éthyle, par le procédé précédemment décrit. On a isolé, par l'intermédiaire de son complexe mercurique brun-clair, la diméthyl-5,5' thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3 : après chromatographie sur alumine et cristallisation dans un mélange alcool-benzène, elle se présente sous la forme de cristaux brun-clair. F = 98°.

Analyse - Calculé pour $C_9H_8S_4$ : C 44,22 H 3,30

Trouvé : C 44,07 - 44,26 H 3,34 - 3, 49

L'iodure de méthyle réagit sur [illegible] donnant un iodure de méthyl-mer[illegible]; poudre microcristalline brune, [illegible].

Le filtrat de la précipitation mercurique a [illegible] selon la méthode déjà décrite. On a pu ainsi isoler le [illegible]-bithiényle-2 :3' (paillettes incolores fondant à 68°).

Analyse - Calculé pour $C_9H_8S_2$ : C 59,96 H 4,47

Trouvé : C 59,94 - 59,99 H 4,53 - 4,60

SULFURATION DE L'ETHYL-5' THIENYL-2' : 2 BUTENE-2

L'action du soufre sur cet alcényl-thiophène (en solution dans le benzoate d'éthyle) nous a donné, selon la réaction habituelle, l'éthyl-5' méthyl-5 thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3.

Ethyl-5' thiényl-2' :2 butène-2

Nous sommes partis de l'acétyl-2 thiophène, déjà préparé, qui a été réduit en éthyl-2 thiophène par une modification du procédé Wolff-Kishner, d'après les indications de (39). Ce composé est acétylé en méthyl-5 acétyl-2 thiophène par le procédé employé précédemment.

Cet éthyl-5 acétyl-2 thiophène est traité par le bromure d'éthyl-magnésium, et l'alcool obtenu est déshydraté en éthyl-5' thiényl-2' :2 butène-2 ;

Nous avons conduit la préparation de cet alcényl-thiophène comme il a été indiqué plus haut. Nous sommes partis d'éthyl-5 acétyl-2 thiophène dont plusieurs synthèses sont décrites dans la littérature (40, 41, 42) qui indique $Eb_{16}$= 125°5 (40) Nous avons trouvé $Eb_{12}$= 120-121°.

L'éthyl-5' thiényl-2' :2 butène-2 bout à 105-107° sous 11mm5. $n^{19}_D$ = 1,5488. Il a des propriétés physiques analogues à celles des alcényl-thiophènes décrits ci-dessus. Le rendement de la préparation est de 65°/o par rapport à l'éthyl-5 acétyl-2 thiophène.

Sulfuration

30g d'alcényl-thiophène, 30 g de soufre et 150 g de benzoate d'éthyle ont été chauffés à reflux pendant une heure et demie. Le produit de la réaction, refroidi, est repris par l'éther; on laisse reposer. Après filtration, on a isolé l'éthyl-5' méthyl-5 thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3 de la manière habituelle, par l'intermédiaire de son complexe mercurique.

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'acétone, cette dithiole-thione se présente sous la forme de cristaux jaune-brun fondant à 51°.

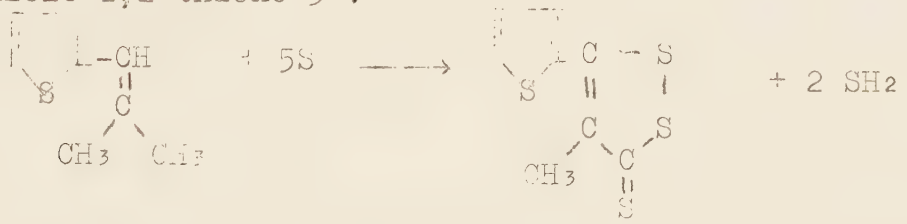
Analyse - Calculé pour $C_{10}H_{10}S_4$ : C 46,47 H 3,90

Trouvé : C 46,45 H 4,35

Le filtrat de la précipitation mercurique a été traité selon la méthode déjà décrite, mais nous n'avons obtenu aucun résultat . Il semble donc qu'il ne se forme pas de composé du type 2-3' dithiényle par sulfuration de l'éthyl-5' thiényl-2' :2 butène-2, alors que nous avons isolé des composés de ce type dans les produits de sulfuration du méthyl-5' thiényl-2' :2 butène-2 et du thiényl-2' :2 butène-2.

SULFURATION DU METHYL-2 THIENYL-2' :1 PROPENE

L'action du soufre (en solution dans le benzoate d'éthyle) sur ce composé nous a donné la méthyl-4 thiényl-2' :5 dithiole-1,2 thione-3 :



Nous décrivons dans le chapitre II une seconde synthèse de ce composé.

Méthyl-2 thiényl-2' :1 propène

Le formyl-2 thiophène (dont nous avons vu plus haut la préparation) est traité par le bromure d'isopropyl-magnésium, et l'alcool obtenu est déshydraté en méthyl-2 thiényl-2' :1 propène :

La préparation de cet alcényl-thiophène, à partir du formyl-2 thiophène est conduite comme nous l'avons déjà indiqué. Le méthyl-2 thiényl-2' :1 propène bout à 81-82° sous 13mm; $n_D^{21} = 1,5716$. Il noircit rapidement à l'air et à la lumière. Le rendement de la préparation est de 42% par rapport au formyl-2 thiophène.

Sulfuration

20 g d'alcényl thiophène ont été traités par 20 g de soufre, en solution dans 100 g de benzoate d'éthyle, dans les conditions habituelles.

Le traitement du complexe mercurique jaune-brun nous a donné 6 g de cristaux rouges. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans l'alcool, la méthyl-4 thiényl-2':5 thiole-1,2 thione-3 fond à 90°.

Le rendement de la sulfuration est exceptionnellement bon: 18%.

Analyse - Calculé pour $C_8H_6S_4$ : C 41,70 H 2,62

Trouvé : C 41,71 - 41,57 H 2,50 - 2,57

Nous avons préparé le composé d'addition avec l'iodure de méthyle : c'est une poudre microcristalline rouge-brique, fondant vers 16°.

OXIME - Nous avons préparé l'oxime par les deux méthodes décrites à propos de la méthyl-5 thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3. Nous avons obtenu, par les deux voies, un produit identique se présentant sous la forme d'aiguilles jaune-clair. Après recristallisation dans le benzène, puis le cyclohexane, l'oxime fond à 156°.

Analyse - Calculé pour $C_8H_7S_3ON$ : C 41,89 H 3,08

Trouvé : C 41,52-41,51 H 3,17-3,24

SULFURATION DU THIENYL-2':2 PROPENE

L'action du soufre à 200° sur ce corps (en l'absence de solvant) n'avait pas donné de résultat.

Nous avons alors appliqué la méthode déjà décrite, utilisant le benzoate d'éthyle comme solvant. Nous avons pu isoler un composé, que nous pensions être la thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3, formée selon le schéma habituel. Contrairement à notre attente, le produit obtenu se révéla être de formule $C_7H_6S_3$. Son spectre d'absorption ultra-violet diffère nettement de celui des dithiole-thiones. Nous pensons que la réaction a dû s'effectuer de la manière suivante :

Ces dernières formules supposent une attaque par le soufre du noyau thiophénique en position 3. Si cette hypothèse est exacte, la réaction anormale constatée ici ne doit pas se produire si le noyau thiophénique est substitué en position 3.

Comme nous le verrons plus loin, cette hypothèse a été vérifiée par le fait que la réaction normale s'effectue quand on fait agir le soufre sur le diméthyl-3',4' thiényl-2':2 propène. Malheureusement nous n'avons pu faire une étude poussée du composé $C_7H_6S_3$, car les quantités obtenues sont faibles. D'autre part, nos efforts en vue d'obtenir à partir d'autres alcényl-thiophènes, des composés analogues, c'est à dire contenant le noyau du thiéno-2,3/3',2' thiophène (thiophtène 1,4), n'ont abouti à aucun résultat.

Quant à la thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3 que nous attendions, nous verrons sa synthèse dans le chapitre II. C'est un produit bien différent de celui obtenu ici.

Thiényl-2':2 propène

L'acétyl-2 thiophène (dont nous avons vu plus haut la préparation) est traité par le bromure de méthyl-magnésium, et l'alcool obtenu est déshydraté par le procédé habituel.

Ce composé avait déjà été préparé (43) par action de l'iodure de thiényl-magnésium sur l'acétone, puis deshydratation. La préparation de cet alcényl-thiophène fut réalisée de la manière déjà indiquée; Le thiényl-2':2 propène bout à 60-61° sous 15 mm (palier très net) $n_D^{24} = 1,5605$. La littérature (43) indique $Eb_{25} = 98-99°$. Ce composé a une odeur forte, désagréable. Il se transforme en une masse jaune, visqueuse, au bout de quelques mois d'exposition à la lumière. Le rendement de la préparation est de 70°/o par rapport à l'acétyl-2 thiophène.

Sulfuration :

Les essais de sulfuration sans solvant n'ayant donné aucun résultat, nous avons appliqué la méthode utilisant le benzoate d'éthyle. Nous avons isolé un complexe mercurique jaune-brun;son traitement nous a donné un composé cristallisé orangé clair qui, après chromatographie sur alumine et cristallisation dans un mélange benzène-alcool, fond à 120°. Les résultats de l'analyse ne correspondent pas à la thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3 attendue (soit $C_7H_4S_4$), mais à la formule $C_7H_6S_3$.

Analyse - Calculé pour $C_7H_6S_3$ : C 45,12 H 3,25
Trouvé : C 44,93-44,90 H 3,12-2,96

Masse moléculaire approchée, déterminée par cryoscopie dans le camphre : M = 172,4 (théorie 186,3).

La comparaison des spectres U.V. de ce nouveau composé, et d'une dithiole-thione thiophénique classique, a montré qu'il s'agit de corps de structures nettement différentes.

ESSAIS DE CARACTERISATION DE LA FONCTION THIONE - Un peu de ce composé pur dissous dans du benzène donne lieu à un précipité quand on ajoute une solution acétonique de chlorure mercurique, de même que les dithiole-thiones.

Sous l'action de l'iodure de méthyle, il se forme en très faible quantité, une poudre microcristalline orangé-clair, mais l'analyse ne donne pas de résultat probant.

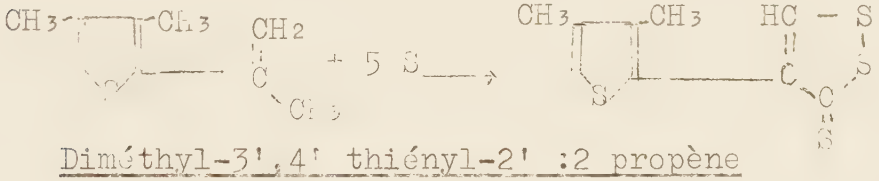
Il nous fut impossible de préparer l'oxime correspondant à ce composé, par l'une ou l'autre méthode exposée.

Ce composé n'est pas plus soluble dans un alcali dilué que la thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3.

Notons enfin que ce composé donne, par mélange avec cette dernière dithiole-thione (F 99-100°) un très fort abaissement de la température de fusion.

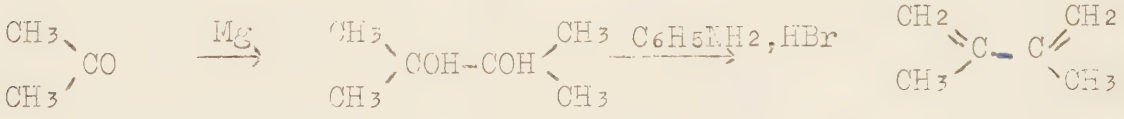
SULFURATION DU DIMETHYL-3',4' THIENYL-2' :2 PROPENE

L'action du soufre sur ce composé (en solution dans le benzoate d'éthyle) nous a donné, selon la réaction classique, la diméthyl-3',4' thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3 :

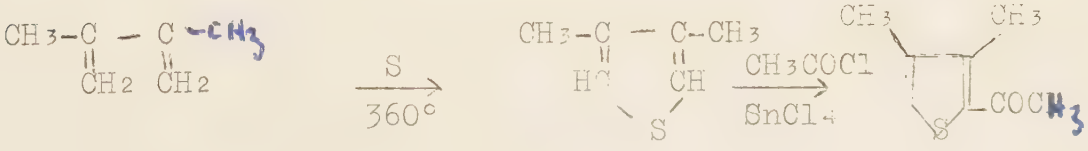


Diméthyl-3',4' thiényl-2' :2 propène

Nous avons préparé du diméthyl-butadiène selon une méthode indiquée par (44)



Ce diméthyl-butadiène a été tranformé en diméthyl-3,4 thiophène par l'action du soufre, par une méthode dérivée de celle de (45), puis on a acétylé par la méthode habituelle :



L'acétyl-2 diméthyl-3,4 thiophène est traité par le bromure de méthyl-magnésium, et l'alcool obtenu est déshydraté en diméthyl-3',4' thiényl-2' : 2 propène.

Nous décrivons d'abord avec quelques détails la préparation du diméthyl-3,4 thiophène à partir du dimétyl-butadiène, car nous avons modifié la méthode indiquée par (45).

Alors que ces auteurs utilisent une bombe métallique, nous avons adopté un ballon d'un litre à 3 cols, chauffé par un bain métallique (la température est contrôlée à l'aide d'un couple thermo-électrique plongé dans ce bain). Ce ballon est surmonté d'une ampoule à brôme, et est équipé d'un agitateur rotatif. Il est relié par un tube gros et court (en cas d'entraînement de soufre) à un réfrigérant descendant à gros tube intérieur, relié lui-même à deux récepteurs montés en série et plongés dans un mélange glace-sel.

On fait tomber progressivement pendant une heure 160 cc de diméthyl butadiène sur 500 g de soufre porté à 360° environ et agité fortement. Quand la réaction est terminée, le distillat est lavé par une solution de soude puis par l'eau, séché sur chlorure de calcium, et rectifié. Au début, on recueille du diméthyl-butadiène non transformé, puis le diméthyl-3,4 thiophène. Le produit non transormé subit à nouveau l'action du soufre et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne reste presque plus de produit non transformé (10cc). On obtient finalement 58 g de diméthyl-3,4 thiophène, qui bout à 145-150°. la littérature indique 143,5-148,5° (45).

Le rendement final de l'opération est de 45°/o par rapport au diméthyl butadiène.

Nous avons acétylé le diméthyl-3,4 thiophène par la méthode employée précédemment pour préparer l'acétyl-2 thiophène. Le rendement en acétyl-2 diméthyl-3,4 thiophène est de 85°/o. C'est un liquide incolore, d'odeur aromatique. $Eb_{13}$ = 113-116°. La littérature indique $Eb_{6,15}$ = 61°,5 (42).

L'obtention du diméthyl-3,4 thiényl-2' : 2 propène à partir de cette cétone se fait selon le mode opératoire habituel. Cet alcényl-thiophène bout à 89-90° sous 13 mm. $n_D^{22}$ = 1,5472. Le rendement par rapport à l'acétyl-1,2 diméthyl-3,4 thiophène est de 81 °/o.

Sulfuration

28 g d'alcényl-thiophène sont sulfurés dans le benzoate d'étyle selon le procédé décrit précédemment. Le complexe

mercurique jaune-clair, décomposé, nous a donné la diméthyl-3',4' thiényl-2' : 4 dithiole-1,2 thione-3. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, ce composé se présente sous la forme de cristaux rouge-clair F = 120°.

Analyse - Calculé pour $C_9H_8S_4$ : C 44,22 H 3,20
Trouvé : C 44,69-44,55 H 3,37-3,19

Nous avons préparé l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium correspondant; c'est une poudre microcristalline orangée F = 175-180°.

ESSAIS DIVERS

t-butyl-I thiényl-2' : I éthylène

Ce composé fut obtenu par action de l'acétyl-2 thiophène sur le bromure de tert-butyl magnésium, puis déshydratation.

Ses caractéristiques physiques sont les suivantes : $Eb_{14}$ = 95°. $n^D_{18}$ = 1,5612. Le rendement par rapport à l'acétyl-2 thiophène est de 26°/o.

Les essais de sulfuration de ce composé n'ont donné aucun résultat.

Phényl-I thiényl-2' : I éthylène

Nos efforts en vue de préparer ce composé n'ont pas abouti ; nous n'avons obtenu que des résines : cet alcényl-thiophène se polymérise sans doute trop rapidement pour que l'on puisse l'isoler.

Méthyl-5' thiényl-2' ; 2 propène

L'alcényl-thiophène fut obtenu par action du bromure de méthyl-magnésium sur le méthyl-5 acétyl-2 thiophène dont nous avons déjà vu la préparation.

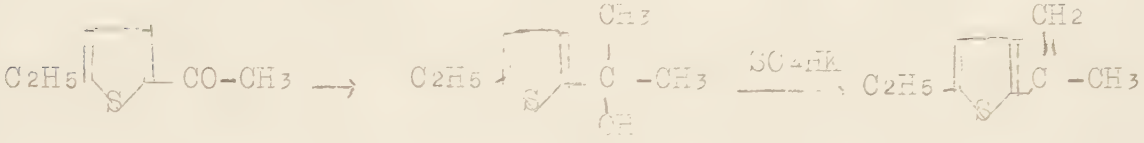
Le méthyl-5' thiényl-2' : 2 propène bout à 74-75° sous 12mm,5, $n^{15}_D$ = 1,5591. Le rendement par rapport au méthyl-5 acétyl-2 thiophène est de 61°/o.

La sulfuration par la méthode habituelle nous a donné des cristaux jaune-orangé qui fondent à 162° après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène,

Le rendement de la sulfuration fut trop faible pour que l'on puisse faire une étude sérieuse de ce composé.

Ethyl-5' thién-2' : 2 [illegible]

Il fut obtenu par action de l'éthyl-5 acétyl-2 thiophène déjà préparé, sur le bromure de méthyl-magnésium; on déshydrate l'alcool obtenu.



L'alcényl-thiophène bout à 90-91° sous 12 mm5. $n_D^{18}$ = 1,5486

Le rendement par rapport à l'éthyl-5 acétyl-2 thiophène est de 56°/o.

Les essais de sulfuration de ce composé ne nous ont pas donné de résultat net.

---

## CHAPITRE II

## ACTION DU PENTASULFURE DE PHOSPHORE SUR [illegible] CARBONYLE

### CARBONYLES DU THIOPHENE

### SULFURATION DU THENOYL-2' : 2 ACETATE D'ETHYLE -

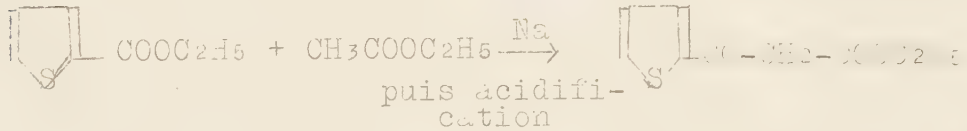
Selon une méthode déjà décrite (25), l'action du pentasulfure de phosphore, sur ce composé, donne la thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3, dont nous décrivons par ailleurs deux autres synthèses.

Thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle -

Nous sommes partis de l'acétyl-2 thiophène déjà préparé, que nous avons oxydé par l'hypochlorite de sodium en carboxy-2 thiophène (46).

Cet acide est estérifié par l'alcool éthylique.

Nous avons condensé le thénoate-2 d'éthyle sur l'acétate d'éthyle en présence de sodium, d'après une méthode utilisée pour préparer le benzoyl acétate d'éthyle (47).



Le thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle avait déjà été préparé par une autre méthode (48).

L'estérification du carboxy-2 thiophène a été réalisée ainsi : [illegible] g de carboxy-2 thiophène, 195 cc de benzène, 495 cc d'alcool éthylique à 95°, et 80 cc d'acide sulfurique sont maintenus à doux reflux pendant onze heures. Après refroidissement, le mélange est étendu d'eau et alcalinisé. On sépare la phase organique. La phase aqueuse est extraite à l'éther. Les solutions organiques sont réunies et distillées : le thénoate-2 d'éthyle bout à 97-100° sous 15 [illegible].

Le rendement de l'estérification est de 81°/o.

Le thénoyl-2' :2 acétate d'éthyle a été obtenu, avec les meilleurs résultats, par le mode opératoire suivant :

On utilise un ballon de 250 cc muni d'un agitateur rotatif, d'une ampoule à brôme, et d'un réfrigérant ascendant muni d'un piège à chlorure de calcium. Les esters sont préalablement distillés sur anhydride phosphorique.

Dans le ballon, on introduit 9 g de sodium en poudre et 35 g de thénoate d'éthyle. On agite vigoureusement et l'on chauffe à l'aide d'un bain de paraffine porté à 120° environ. On ajoute goutte à goutte 30 g d'acétate d'éthyle. Après 7 heures d'agitation et de chauffage, on arrête l'opération et laisse reposer 12 heures environ. Le contenu du ballon est additionné d'éther anhydre, essoré et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre. Cette opération permet d'éliminer le thénoate d'éthyle non réagi, qui gênerait la rectification de l'ester β-cétonique.Le résidu solide est dissous dans l'acide acétique étendu, puis on extrait à l'éther. On lave ensuite cette solution éthérée par une solution aqueuse de bicarbonate de soude, pour éliminer l'acide acétique dissous dans l'éther lors de l'extraction. On lave enfin à l'eau et on sèche sur chlorure de calcium. L'éther chassé, on rectifie : le thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle bout à 135-140° sous 3-4 mm. La littérature indique $Eb_5$ = 150-153° . Le rendement, par rapport au thénoate d'éthyle est de 30°/o.

Le thénoyl-2' :2 acétate d'éthyle distillé se solidifie par refroidissement. Il possède une faible odeur. Recristallisé plusieurs fois dans l'éther, il se présente sous la forme de gros cristaux incolores fondant à 24°.

Analyse - Calculé pour $C_9H_{10}O_3S$ : C 54,53 H 5,08
Trouvé : C 54,56-54,50 H 5,19-5,10

Action du pentasulfure de phosphore -

6 g de thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle, 7 g de pentasulfure de phosphore, 20 cc de xylène sont placés dans un ballon de 250 cc surmonté d'un réfrigérant ascendant muni d'un dispositf d'évacuation des gaz.

On chauffe au bain d'air jusqu'à ce que la réaction se déclanche.Le contenu du ballon devient rouge foncé, pendant qu'il se produit une vive ébullition avec production de mousses.

Au bout de quelques minutes la réaction se calme, on chauffe alors pendant 20 minutes au bain d'air pour maintenir un léger reflux. On reprend le mélange encore chaud par du xylène et on laisse reposer pendant 12 heures. On filtre, et lave plusieurs fois la solution xylénique par une solution diluée de soude, puis par l'eau, jusqu'à absence de coloration de la phase aqueuse. On sèche sur chlorure de calcium.

On isole alors, par l'intermédiaire de son complexe mercurique : la thiényl-2';5 dithiole-1,2 thione-3 qui fond à 130°, et ne donne aucune dépression de la température de fusion par mélange avec le produit provenant du thiényl-2':1 propène.

SULFURATION DU METHYL-5' THENOYL-2':2 ACETATE D'ETHYLE

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé a donné la méthyl-5' thiényl-2':5 dithiole-1,2 thione-3 selon la réaction habituelle.

Méthyl-5' thénoyl-2':2 acétate d'éthyle

Nous sommes partis du méthyl-5 acétyl-2 thiophène déjà préparé, que nous avons oxydé par l'hypochlorite de sodium(49). Le méthyl-5 carboxy-2 thiophène obtenu fut ensuite estérifié par l'alcool éthylique.(50)

On a obtenu un ester bouillant à 112-115° sous 12 mm. La littérature indique $Eb_5$ = 87-89° (50).

La condensation de cet ester sur l'acétate d'éthyle a été conduite selon le mode opératoire adopté pour la préparation du thénoyl-2':2 acétate d'éthyle.

Le méthyl-5' thénoyl-2':2 acétate d'éthyle bout à 140-142° sous 2 mm. Le rendement, par rapport au méthyl-5' thénoate d'éthyle, est de 50°/c. L'ester β-cétonique est une huile possédant une faible odeur; cette huile se solidifie par refroidissement. Après plusieurs cristallisations dans l'éther, on obtient des tablettes très légèrement jaunes qui fondent à 47°.

Analyse - Calculé pour $C_{10}H_{12}O_3S$ : C 56,58 H 5,70
Trouvé : C 56,66-56,59 H 5,85-5,94

Action du pentasulfure de phosphore -

Ici nous avons utilisé la tétraline comme solvant, au lieu du xylène, afin d'augmenter le rendement de l'opération. 15 g de méthyl-5' thénoyl-2':2 acétate d'éthyle sont dissous dans 375 cc de tétraline; on y ajoute 30 g de pentasulfure de

phosphore, et on maintient à reflux pendant une demi-heure. On reprend le mélange encore chaud par 200 cc de xylène et on laisse reposer pendant 12 heures. On filtre, et lave plusieurs fois par la soude, puis l'eau. Après séchage sur chlorure de calcium, on isole alors la dithiole-thione par l'intermédiaire de son complexe mercurique. La méthyl-5' thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3, après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, se présente sous la forme de cristaux orangé-clair, F = 114°.

Analyse - Calculé pour $C_8H_6S_4$ : C 41,70 H 2,63
Trouvé : C 41,81-41,67 H 2,78-2,67

L'iodure de méthyle réagit sur cette dithiole-thione en donnant un iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium, qui se présente sour la forme de petits cristaux brun-noir fondant à 175-177°.

SULFURATION DE L'ETHYL-5' THENOYL-2' : 2 ACETATE D'ETHYLE

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé donne l'éthyl-5' thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3.

Ethyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle -

Nous avons adopté une méthode analogue à celle que nous avons exposée à propos du méthyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle.

Cette synthèse a pour point de départ l'éthyl-5 acétyl-2 thiophène qui fut oxydé par l'hypochlorite de sodium en éthyl-5 carboxy-2 thiophène. Pour obtenir de bons résultats, nous avons étudié systématiquement cette réaction d'oxydation. Les résultats de cette étude sont exposés à la fin de ce chapitre.

L'éthyl-5 thénoate-2 d'éthyle bout à 124-125° sous 12 mm5. $n_D^{18}$ = 1,5181. Le rendement est de 90°/o par rapport à l'acide de départ. Ce composé a déjà été obtenu (40). Les auteurs indiquent $Eb_{19,7}$ = 114° et $Eb_{27}$ = 131°, ce qui ne correspond pas tout à fait à nos résultats. La condensation de cet ester sur l'acétate d'éthyle a été conduite selon la méthode déjà exposée : l'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle bout à 160° sous 3 mm. C'est une huile légèrement jaune qui par refroidissement à -10°, se solidifie. On cristallise dans un mélange d'éther éthylique et d'éther de pétrole. On obtient ainsi des cristaux très légèrement jaunes fondant vers 7°, en un liquide d'indice $n_D^{18}$ = 1,5365. Le rendement de la condensation est de 43°/o par rapport à l'éthyl-5 thénoate-2 d'éthyle.

Action du pentasulfure de phosphore -

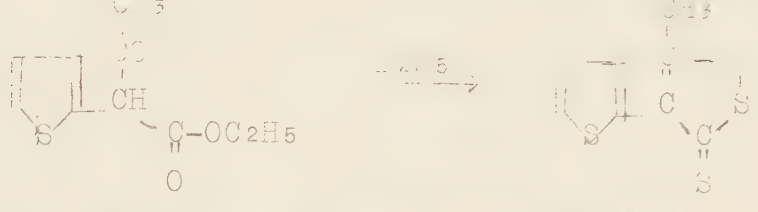
20 g d'éthyl-5' thénoyl-2':2 acétate d'éthyle sont dissous dans 300 cc de tétraline. On ajoute 40 g de pentasulfure de phosphore. On chauffe à reflux pendant une demi-heure, on reprend au xylène. Après repos et lavage à la soude puis à l'eau, on sèche et traite par le chlorure mercurique. On a ainsi isolé, par l'intermédiaire de son complexe mercurique, l'éthyl-5' thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, elle se présente sous la forme de cristaux orangés fondant à 68°. Le rendement en dithiole-thione est de 14% par rapport à l'ester β- cétonique de départ.

Analyse - Calculé pour $C_9H_8S_4$ : C 44,22 H 3,30
Trouvé : C 44,54-44,57 H 3,41-3,41

Nous avons préparé l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium correspondant : c'est une poudre microcristalline vert-brun fondant vers 150°.

SULFURATION DE L'OXO-3 THIÉNYL-2' : 2 BUTYRATE D'ÉTHYLE -

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé nous a donné la méthyl-5 thiényl-2' : 4 dithiole-1,2 thione-3, dont nous avons décrit plus haut une autre synthèse.

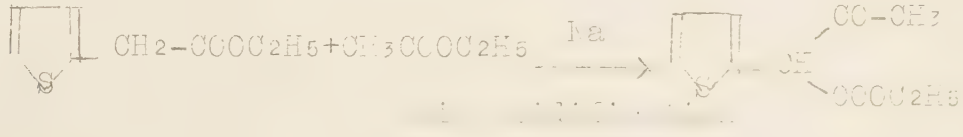


Oxo-3 thiényl-2' : 2 butyrate d'éthyle -

Le thiophène donne le chlorométhyl-thiophène par l'action du formaldéhyde et du gaz chlorhydrique (51). Ce chlorométhyl-thiophène, traité par le cyanure de sodium, donne le thiényl-2' : 1 acétonitrile (52).

Nous avons ensuite transformé le nitrile en thiényl-2' : 2 acétate d'éthyle par une méthode déjà décrite pour le chloro-5' thiényl-2' : 2 acétate d'éthyle (53).

Enfin, le thiényl-2' : 2 acétate d'éthyle a été condensé, en présence de sodium en poudre, sur l'acétate d'éthyle, suivant un procédé utilisé pour préparer l'oxo-3 phényl-2 butyrate d'éthyle (54) :



Dans un flacon laveur de 500 cc on verse 60 g de thiényl-2':2 acétonitrile et 130 cc d'alcool absolu. On place le flacon laveur dans la glace fondante, et on fait passer un courant assez lent de gaz chlorhydrique sec. La solution noircit. Au bout de trois heures environ il n'y a pratiquement plus d'absorption. On laisse reposer 12 heures environ à 12-15°.

Il se forme un précipité blanc de chlorhydrate d'iminoéther. On ajoute avec précaution 110 cc d'eau : le mélange s'échauffe et dégage de l'acide chlorhydrique. On chauffe à doux reflux pendant six heures. On laisse refroidir. On ajoute 300 cc environ d'eau, et on décante la couche organique inférieure. On extrait la couche aqueuse par le benzène. Les solutions organiques, réunies, sont distillées : le thiényl-2':2 acétate d'éthyle bout à 110-115° sous 12 mm. La littérature (52) indique $Eb_{23}$ = 119-121°.

Le rendement par rapport au thiényl-2':2 acétonitrile est de 60°/o.

La condensation de cet ester sur l'acétate d'éthyle est réalisée comme il a été décrit précédemment. Les esters sont préalablement distillés sur anhydride phosphorique. 9 g de sodium en poudre, 34 g 5 de thiénylacétate d'éthyle, 51 g d'acétate d'éthyle et 110 cc d'éther anhydre sont agités vigoureusement, pendant que l'on chauffe à léger reflux durant heures. Le sodium se dissout complétement et la solution prend une couleur rouge-foncé. Le sel de sodium de l'ester β-cétonique formé est ici, soluble dans l'éther, nous ne pouvons donc pas le séparer des esters qui n'ont pas réagi. On ajoute de l'eau glacée puis de l'acide sulfurique dilué glacé, jusqu'à légère acidité : la solution éthérée vire au bleu foncé. On décante la solution éthérée et extrait la phase aqueuse à l'éther. Les solutions organiques, réunies, sont séchées, et on chasse l'éther. On distille ensuite sous 12 mm : on recueille une huile jaune clair entre 130° et 140°. Cette fraction est rectifiée. L'oxo-3 thiényl-2' : 2 butyrate d'éthyle bout à 133-135° sous 13 mm. C'est une huile légèrement visqueuse, incolore, ayant une odeur de clou de girofle. $n_D^{19}$ = 1,5350. Le rendement par rapport au thiénylacétate d'éthyle est de 80°/o.

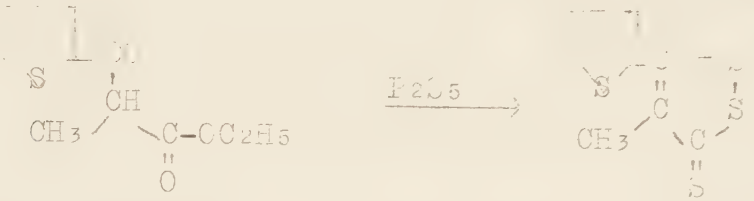
Action du pentasulfure de phosphore -

18 g d'oxo-3 thiényl-2':2 butyrate d'éthyle sont traités par 22 g de pentasulfure de phosphore dans 42 cm3 de xylène, par la méthode déjà décrite pour le thénoylacétate d'éthyle. Par l'intermédiaire de son complexe mercurique, nous avons isolé la méthyl-5 thiényl-2' : 4 dithiole-1,2 thione-3. On a obtenu environ 1 g de cristaux, ce qui correspond à un rendement de 6°/o.

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, ce composé fond à 76°, et ne donne aucune dépression de la température de fusion par mélange avec un échantillon préparé à partir du thiényl-2' : 2 butène-2.

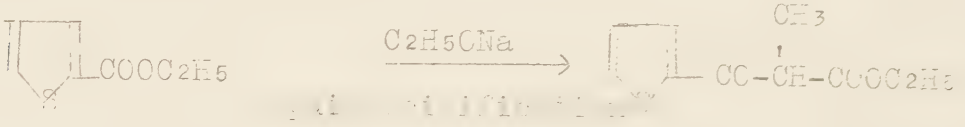
SULFURATION DU THENOYL-2' : 2 PROPIONATE D'ETHYLE -

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé nous a donné la méthyl-4 thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3, dont nous avons décrit plus haut une autre synthèse :



Thénoyl-2' : 2 propionate d'éthyle -

Nous partons du thénoate d'éthyle, déjà préparé, que l'on condense sur le propionate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, d'après une méthode utilisée pour préparer le benzoyl-propionate d'éthyle (55) :



Nous avons adopté, après divers essais, la méthode suivante :

Comme agent de condensation, nous avons utilisé l'éthylate de sodium pulvérisé, exempt d'alcool libre. Pour améliorer le rendement, nous avons distillé en cours de réaction l'alcool qui était libéré, selon le procédé déjà décrit (55). Les esters ont été préalablement distillés sur anhydride phosphorique. Dans l'appareil que nous avons décrit plus haut, on met 17 g d'éthylate de sodium et 34 g de thénoate d'éthyle. On agite fortement et on ajoute peu à peu 34 g de propionate d'éthyle, pendant que l'on chauffe à l'aide d'un bain de paraffine porté à 110° environ. On chauffe ainsi 4 heures au total. Puis, à l'aide d'une petite colonne rectificatrice, on distille environ le tiers du propionate d'éthyle mis en oeuvre, ce qui entraîne l'alcool éthylique libéré dans la réaction. On arrête cette distillation quand le propionate passe pratiquement pur (Eb 99-100°).

On ajoute au mélange réactionnel une quantité de propionate pur égale à la quantité de propionate impur que l'on vient de distiller. On chauffe encore comme précédemment pendant deux heures, puis on chasse à nouveau l'alcool libéré en distillant du propionate d'éthyle. On chauffe encore une heure (température du bain de paraffine : 135-140°) puis on laisse refroidir. On arrête l'agitation et laisse reposer pendant 12 heures.

Le produit de la réaction est essoré, lavé à l'éther anhydre puis additionné de glace et d'acide acétique dilué. On extrait à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau pure et enfin séchée sur chlorure de calcium. On chasse l'éther et on rectifie. Le thénoyl-2':2 propionate d'éthyle bout à 136-138° sous 4 mm. $n_D^{21}$ : 1,5320. C'est une huile incolore d'odeur agréable. Le rendement par rapport au thénoate d'éthyle [illegible] %.

Action du pentasulfure de phosphore -

7 g de thénoyl-2':2 propionate d'éthyle sont traités par 8 g de pentasulfure de phosphore dans 25 cm3 de xylène, dans les conditions habituelles. Après repos et lavage à la soude et à l'eau, la solution xylénique est distillée sous vide. Quand le xylène a été chassé, on reprend par le benzène. La méthyl-4 thiényl-2':5 dithiole-1,2 thione-3 cristallise. On obtient 4 g de cristaux, ce qui fait un rendement de 57% par rapport au thénoyl-2':2 propionate d'éthyle. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, la dithiole-thione fond à 90°; elle ne donne pas de dépression de la température de fusion par mélange avec le corps provenant de la sulfuration du méthyl-2 thiényl-2':I propène.

Nous voyons que le résultat de cette préparation est exceptionnellement bon tant au point de vue du rendement en dithiole-thione que des conditions d'isolement : le produit de réaction contenant peu d'impuretés, nous avons pu isoler la dithiole-thione sans passer par l'intermédiaire du complexe mercurique.

SULFURATION DU METHYL-5' THENOYL-2':2 PROPIONATE d'ETHYLE -

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé nous a donné la diméthyl-4,5' thiényl-2':5 dithiole-1,2 thione-3, selon le processus habituel.

Méthyl-5' thénoyl-2' : 2 propionate d'éthyle -

On condense le méthyl -5 thénoate-2 d'éthyle (obtenu par une voie analogue à celle qui nous a donné le thénoate-2 d'éthyle) sur le propionate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, en suivant exactement la méthode qui nous a donné le thénoyl-2' : 2 propionate d'éthyle; le méthyl-5' thénoyl-2':2 propionate d'éthyle distille à 125-130° sous 1mm5 $n_D^{18} = 1,5319$. C'est une huile incolore d'odeur agréable. Le rendement par rapport au méthyl-5 thénoate-2 d'éthyle est de 20°/o environ.

Action du pentasulfure de phosphore -

6g 5 de méthyl-5' thénoyl-2' : 2 propionate d'éthyle sont traités par 8 g de pentasulfure de phosphore dans 20 cm³ de xylène dans les conditions habituelles. Après repos et lavage à la soude et à l'eau, on sèche et on traite par le chlorure mercurique en solution acétonique. Le complexe orangé-clair est isolé et traité de la manière habituelle. On obtient 2g5 de cristaux d'un rouge rosé. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, puis le cyclohexane, on obtient des cristaux rouge-clair de diméthyl-4,5' thiényl-2':5 dithiole-1,2 thione-3, fondant à 101°. Le rendement de la préparation est de 36°/o par rapport au méthyl-5' thénoyl-2':5 propionate d'éthyle.

Analyse - Calculé pour $C_9H_8S_4$ : C 44,22 H 3,30
Trouvé : C 43,96- H 3,38

Cette dithiole-thione, traitée par l'iodure de méthyle, donne l'iodure de méthyl-mercapto dithiolylium correspondant. Ce sont des cristaux d'un brun rouge fondant vers 160°.

OXIME - Les deux méthodes que nous avons déjà exposées nous ont donné une oxime jaune clair, qui fond à 158° après recristallisation dans le benzène, puis le cyclohexane.

Analyse - Calculé pour $C_9H_9ONS_3$ : C 44,41 H 3,73
Trouvé : C 44,29-44,46 H 3,80-3,90

SULFURATION DE L'ETHYL-5' : 2 PROPIONATE D'ETHYLE -

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé nous a donné l'éthyl-5' méthyl-4 thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3.

Ethyl-5 thénoyl-2' : 2 propionate d'éthyle-

On condense l'éthyl-5' thénoate-2 d'éthyle sur le propionate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium, par la méthode déjà décrite : l'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 propionate d'éthyle passe entre 130 et 140° sous 1mm5 $n_D^{17}$ = 1,5328. C'est une huile incolore d'odeur agréable. Le rendement par rapport à l'éthyl-5 thénoate-2 d'éthyle est de 23°/o.

Action du pentasulfure de phosphore-

6 g d'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 propionate d'éthyle sont traités par 8 g de pentasulfure de phosphore dans 20 cm3 de xylène, par la méthode habituelle. Après repos et lavage, on traite par le chlorure mercurique : on isole un complexe orangé. Par décomposition de ce complexe, nous avons pu isoler l'éthyl-5' méthyl-4 thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3. On obtient 1 g 8 de cristaux rouge clair. Le rendement de la réaction est de 28°/o. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le cyclohexane, la dithiole-thione fond à 72°5.

Analyse - Calculé pour $C_{10}H_{10}S_4$ : C 46,47 H 3,90
Trouvé : C 46,59 H 4,20

Par action de l'iodure de méthyle, nous avons obtenu l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium correspondant. Ce sont des microcristaux rouge-brun fondant à 150°.

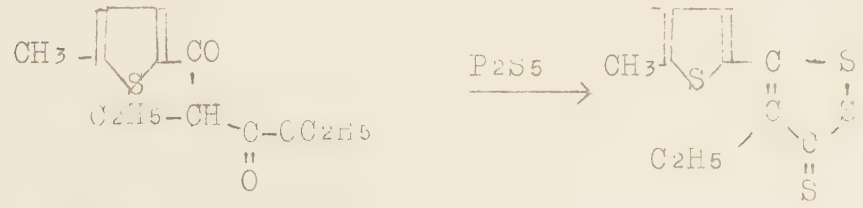
OXIME - Les deux méthodes que nous avons déjà exposées nous ont donné une oxime jaune clair, qui fond à 127° après recristallisation dans le cyclohexane.

Analyse - Calculé pour $C_{10}H_{11}NOS_3$ : C 46,66 H 4,31
Trouvé : C 46,87 H 4,12

Cette oxime est instable à l'air et à la lumière : les crsitaux se liquéfient en une huile rouge au bout de quelques temps de conservation : on a probablement une oxydation du produit.

SULFURATION DU METHYL-5' THENOYL-2' : 2 BUTYRATE D'ETHYLE

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé nous a donné l'éthyl-4 méthyl-5' thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3 :



Méthyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle -

On a fait agir le bromure d'éthyle sur le dérivé monosodé du méthyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle, selon une méthode générale connue (56).

Cette synthèse a pour point de départ le méthyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle, dont nous avons décrit plus haut la préparation.

On a traité 40 g de cet ester β-cétonique par 14 g d'éthylate de sodium dissous dans 20 g d'alcool absolu : le mélange est agité dans un ballon chauffé au bain-marie. Le ballon est muni, outre un agitateur mécanique, d'une ampoule à brôme et d'un réfrigérant ascendant (terminé par un piège à chlorure de calcium). Quand tout le solide est dissous, on ajoute goutte à goutte 40 g de bromure d'éthyle sec en continuant le chauffage et l'agitation. Au bout de 4 h 1/2 le mélange réactionnel est à peu près neutre, on laisse refroidir. Le produit de la réaction est repris par 5 fois son volume d'éther. On élimine par décantation, puis par centrifugation, le bromure de sodium qui a précipité. On chasse l'éther puis le méthyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle est isolé par rectification. C'est une huile visqueuse légèrement jaune, d'odeur faiblement butyrique. $Eb_{15}$ = 136° $n^{17}_D$ = 1,5300. Le rendement, par rapport au méthyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle, est de 60°/o.

Action du pentasulfure de phosphore -

16 g de méthyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle ont été chauffés à reflux avec 35 g de pentasulfure de phosphore dans 375 g de tétraline. Après reprise au xylène et repos, on lave à la soude, puis à l'eau. On sèche sur chlorure de calcium. Le traitement habituel au chlorure mercurique nous a permis d'isoler un complexe jaune-orangé. Sa décomposition par la méthode bien connue nous a donné l'éthyl-4 méthyl-5' thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3.

Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, puis le cyclohexane, ce composé se présente sous la forme de cristaux rouge-brun fondant à 96°. Le rendement en dithiole-thione est de 38°/o par rapport au méthyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle.

Analyse - Calculé pour $C_{10}H_{10}S_4$ : C 46,47 H 3,90
Trouvé : C 46,53-46,73 H 3,97-3,96

Nous avons préparé l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium correspondant : ce sont des cristaux d'un rouge vineux, F = 140° (décomposition).

SULFURATION DE L'ETHYL-5' THENOYL-2' : 2 [illegible]

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé nous a donné la diéthyl-4,5' thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3 selon le processus habituel.

Ethyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle -

On a fait agir le bromure d'éthyle sur le dérivé monosodé de l'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle, selon la méthode que nous venons de décrire. Cette synthèse a pour point de départ l'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 acétate d'éthyle, que nous avions déjà préparé.

L'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle distille vers 145° sous 2 mm. C'est un liquide visqueux légèrement jaune, d'odeur faiblement butyrique. $n_D^{17}$ = 1,5270. Le rendement de la substitution est de 64°/o par rapport à l'ester β-cétonique de départ.

Action du pentasulfure de phosphore -

15 g d'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle sont chauffés à reflux pendant 40 minutes avec 35 g de pentasulfure de phosphore dans 370 cm3 de tétraline. Par la méthode habituelle, on a isolé la dithiole-thione obtenue par l'intermédiaire de son complexe mercurique. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, puis le cyclohexane, la diéthyl-4,5' thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3 se présente sous la forme de cristaux orangés fondant à 63°. Le rendement en dithiole-thione est de 32°/o par rapport à l'éthyl-5' thénoyl-2' : 2 butyrate d'éthyle de départ.

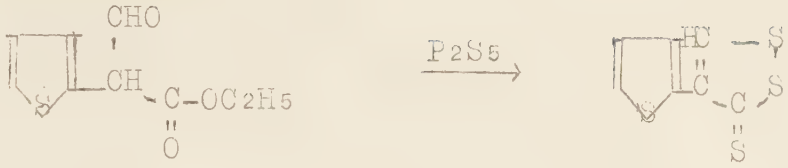
Analyse - Calculé pour $C_{11}H_{12}S_4$ : C 48,49 H 4,44
Trouvé : C 48,49-48,60 H 4,37-4,66

Nous avons préparé l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium correspondant : ce sont des microcristaux rouge-grenat fondant à 120°.

SULFURATION DE L'OXO-3 CHIENYL-2' : 2 PROPIONATE D'ETHYLE

L'action du pentasulfure de phosphore sur ce composé, dans les conditions habituelles, nous a donné la thiényl-2' : 4

dithiole-1,2 thione-3 :



Oxo-3 thiényl-2' : 2 propionate d'éthyle -

Nous sommes partis du thiényl-2' : 2 acétate d'éthyle, dont nous avons décrit plus haut la préparation.

Le thiényl-2' : 2 acétate d'éthyle est condensé sur le formiate d'éthyle, par la méthode utilisée pour préparer l'oxo-3 phényl-2 propionate d'éthyle (57).

Dans un ballon de 500 cm3 muni d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on met 200 cm3 d'éther absolu dans lequel on disperse par agitation 30 g d'éthylate de sodium. On ajoute progressivement, en continuant l'agitation, un mélange de 28 g de formiate et de 53 g de thiényl-acétate d'éthyle (ces deux esters ont été préalablement distillés sur anhydride phosphorique). On règle l'addition pour avoir une douce ébullition. Quand elle est terminée on chauffe pendant 4 heures au bain-marie pour maintenir le reflux. On laisse reposer 12 heures environ.

Le produit de la réaction est essoré et le résidu solide est lavé par de l'éther anhydre. On décompose ce solide par une solution acétique diluée et glacée. On extrait à l'éther. La solution éthérée, lavée par une solution aqueuse de bicarbonate de soude, puis par l'eau, est séchée sur chlorure de calcium. L'éther chassé, le résidu se solidifie partiellement par refroidissement, au bout de quelques heures . On essore, puis on distille les cristaux obtenus : l'ester cherché passe, sous la forme d'une huile incolore, entre 95 et 98° sous 2 mm. Le distillat visqueux cristallise partiellement au bout de 1 à 2 jours. Les cristaux incolores obtenus fondent à 95°. Le rendement par rapport au thiénylacétate d'éthyle est de 68°/o.

Analyse - Calculé pour $C_9H_{10}O_3S$ : C 54,53 H 5,08
Trouvé : C 54,83-54,86 H 5,20-5,32

Action du pentasulfure de phosphore -

18 g d'oxo-3 thiényl-2' : 2 propionate d'éthyle dissous dans 45 cm3 de xylène sont traités, dans les conditions habituelles, par 22 g de pentasulfure de phosphore. Le produit de

la réaction est repris au xylène,on laisse reposer. On lave ensuite à la soude et à l'eau, sèche, et traite par le chlorure mercurique en solution acétonique. Le complexe jaune clair isolé de cette manière est décomposé selon la méthode habituelle: nous avons obtenu 1 g de cristaux orangés. Le rendement est de 5°/o. Après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le benzène, la thiényl-2' : 4 dithiole-1,2 thione-3 se présente sous la forme de fines aiguilles rouge-clair, fondant à 99-100°.

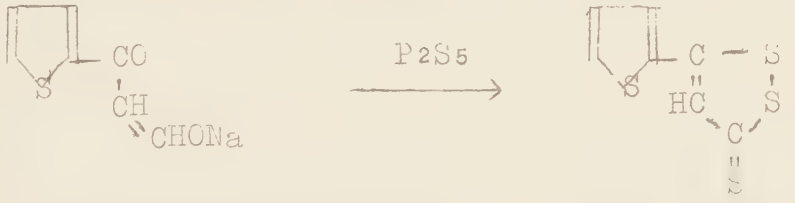
Analyse - Calculé pour $C_7H_4S_4$ : C 38,86 H 1,86
Trouvé : C 39,02-38,79-38,86 H 2,29-2,19-1,83

Nous avons fait agir l'iodure de méthyle sur cette dithiole-thione:nous avons obtenu l'iodure de méthyl-mercapto-dithiolylium,microcristaux orangé-clair qui fondent vers 180°.

SULFURATION DU THENOYL-2' : 2 ETHANAL -

L'étude de la réaction de ce composé avec le pentasulfure de phosphore nous a semblé intéressante à un double point de vue : d'une part, elle n'avait donné lieu jusqu'ici à aucun travail connu; d'autre part, la synthèse d'une dithiole-thione du type thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3 par cette voie comporte moins d'étapes que par les procédés déjà décrits.

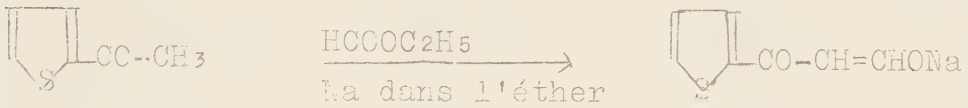
A titre d'essai, nous avons fait agir le pentasulfure de phosphore sur le sel de sodium de benzoyl-2' : 2 éthanal, dont la préparation est connue (58). Après plusieurs expériences, nous avons réussi à déterminer les conditions optima de réaction, nous permettant d'obtenir la phényl-5 dithiole-1,2 thione-3. Nous avons ensuite appliqué la méthode au sel de sodium du thénoyl-2' : 2 éthanal, ce qui nous a permis d'obtenir la thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3 :




Nous avions déjà préparé cette dithiole-thione par deux autres méthodes. Malheureusement, cette dernière méthode, qui semblait plus commode, s'est révélée beaucoup moins intéressante au point de vue du rendement. C'est pourquoi nous n'avons pas jugé utile de poursuivre dans cette voie.

Sel de sodium du thénoyl-2' : 2 éthanal -

Nous avons suivi le mode opératoire connu pour la préparation du benzoyl-2' : 2 éthanal (58) : on part d'acétyl-2 thiophène, dont nous avons vu plus haut la préparation. Cet acétyl-2 thiophène est condensé sur le formiate d'éthyle en présence de sodium, dans l'éther anhydre.




Ce composé, ainsi que l'aldéhyde β-cétonique libre, a déjà été préparé (59).

On place dans l'appareil décrit précédemment, 150 cm3 d'éther anhydre et 6 g de sodium en poudre. On agite et on y verse progressivement un mélange de 30 g d'acétyl-2 thiophène (séché sur chlorure de calcium puis distillé) et de 28 g de formiate d'éthyle distillé sur anhydride phosphorique. Le mélange est maintenu à doux reflux, sous agitation, pendant 3 heures. Le sodium disparaît peu à peu, et il se forme un abondant précipité blanc.

Après repos de 12 heures environ on essore le sel de sodium formé dans la réaction et on le lave à l'éther anhydre.

Action du pentasulfure de phosphore -

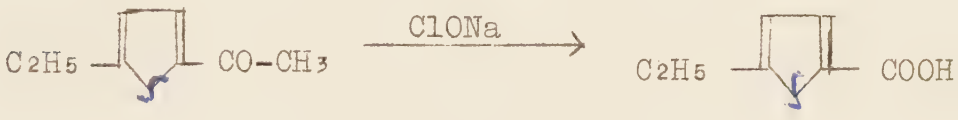
On mélange 6 g de sel de sodium du thénoyl-2' :2 éthanal avec 6 g de pentasulfure de phosphore dans 30 cm3 de tétraline. On amorce le chauffage en un point ; une vive réaction gagne rapidement toute la masse. Quand l'ébullition est terminée on reprend au xylène et laisse reposer. On filtre, lave à la soude et à l'eau, sèche, puis traite par le chlorure mercurique. Le complexe obtenu est décomposé de la manière habituelle. On chromatographie sur alumine. On obtient, après cristallisation dans le benzène, de la thiényl-2' : 5 dithiole-1,2 thione-3, qui ne donne aucune dépression de la température de fusion par mélange avec le produit obtenu par les deux autres méthodes décrites précédemment.

Le rendement de ce dernier procédé est toutefois moins bon que celui des deux autres méthodes.

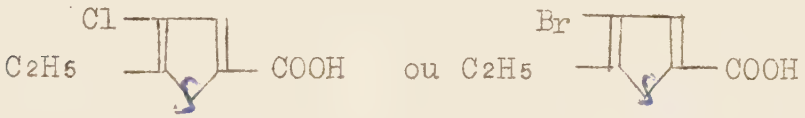
APPENDICE:OXYDATION DE L'ACETYL-2 ETHYL-5 THIOPHENE PAR L'HYPOCHLORITE OU L'HYPOBROMITE DE SODIUM -

La préparation du carboxy-2 éthyl-5 thiophène par cette voie n'avait pas encore été effectuée, bien que cet acide soit déjà connu (40,60).

Si on traite l'acétyl-2 éthyl-5 thiophène par une solution aqueuse relativement diluée d'hypochlorite ou d'hypobromite de sodium, on obtient le carboxy-2 éthyl-5 thiophène avec un rendement de 90°/o selon la réaction attendue :

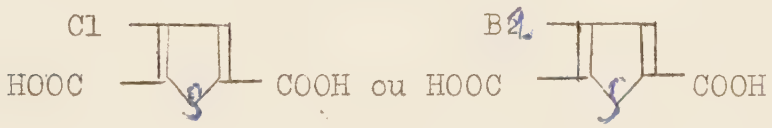



Par contre, si on traite l'acétyl-2 éthyl-5 thiophène par une solution plus concentrée en hypochlorite ou en hypobromite, on obtient respectivement les acides halogénés suivants :




Cette réaction de substitution sur le noyau, à l'aide d'acide hypochloreux, a déjà été signalée, mais en milieu moins alcalin que celui que nous avons utilisé (61).

En traitant ces composés par le permanganate alcalin, nous avons préparé les diacides correspondants :




Notons par ailleurs que nous n'avons pas observé d'halogénation du noyau dans l'oxydation du carboxy-2 méthyl-5 thiophène. Cette différence est sans doute due au fait que le radical éthyle possède un effet inductif positif supérieur à celui du radical méthyl.

La position de l'halogène sur le noyau est déterminée par l'action orientante simultanée du groupe acide et du radical éthyl. Ces deux substituants concourent à orienter l'halogénation en 4 : ortho par rapport au radical éthyl, méta par rapport au groupe carboxylique. Cette règle d'orientation s'applique ici, car les positions 2 et 5 sont toutes deux occupées.

Partie expérimentale -

La solution fraîchement préparée d'hypochalogénite est chauffée au bain-marie jusqu'à 60-65°. On arrête alors le chauffage, et on ajoute peu à peu en agitant l'acétyl-2 éthyl-5 thiophène ; la température tend à monter, on la maintient entre 70 et 80° grâce à un bain glacé, tandis que l'on continue à agiter vigoureusement. On laisse refroidir jusqu'à 30°, on ajoute alors un excès de bisulfite de sodium pour détruire l'hypochalogénite non réagi. On refroidit ensuite la solution à 5° environ et on lui ajoute une solution diluée d'acide sulfurique en excès. L'acide organique qui précipite est essoré, lavé avec très peu d'eau puis séché. Le liquide est extrait à l'éther; on extrait ainsi l'acétyl-2 éthyl-5 thiophène non réagi, un peu de monoacide (halogéné ou non) et la majeure partie du diacide, qui au moment de la précipitation sulfurique sont en solution dans l'eau.

Le bilan des expériences a été indiqué dans le tableau ci-après. Les colonnes du tableau donnent les indications suivantes :

A - N° de l'expérience -

B - Nombre d'atomes-g d'halogène actif mis en oeuvre par mol-g d'acétyl-2 éthyl-5 thiophène -

C - Concentration de la solution oxydante, exprimée en atomes-g d'halogène actif par litre -

D - Acétyl-2 éthyl-5 thiophène n'ayant pas réagi (°/o) -

E - Rendement en carboxy-2 éthyl-5 thiophène -

F - Rendement en carboxy-2 éthyl-5 thiophène chloré ou bromé en 4 -

G - Rendement en dicarboxy-2,5 thiophène -

| A | B | C | D | E | F | G |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 0,7 Cl | 30 | 30 | 0 | 0 |
| 2 | 4,5 | 1,5 Cl | 0 | 90 | 0 | 0 |
| 3 | 7 | 2,2 Cl | 0 | 90 | 0 | 0 |
| 4 | 8,5 | 2,2 Cl | 0 | 50 | 0 | traces ? |
| 5 | 10 | 2,2 Cl | 0 | 30 | 10 | traces |
| 6 | 12 | 2,2 Cl | 0 | 0 | 37 | 1 |
| 7 | 3,3 | 0,7 Br | 0 | 85 | 0 | 0 |
| 8 | 5,5 | 2 Br | 0 | 75 | 0 | traces |
| 9 | 5,5 | 3 Br | 0 | 0 | 13 | 0,5 |
| 10 | 9 | 3 Br | 0 | 0 | 0 | 1 |

Toutes ces expériences ont été menées sur 10 g 5 d'acétyl-2 éthyl-5 thiophène, soit 0,068 Mol.

CARBOXY-2 ETHYL-5 THIOPHENE - Ce sont des cristaux incolores peu solubles dans l'eau. Ils fondent à 69° après recristallisation dans le benzène. La littérature donne le même point de fusion (40,60).

Analyse - Calculé pour $C_7H_8O_2S$ : C 53,82 H 5,16
Trouvé : C 53,96-53,92 H 5,35-5,48

DICARBOXY-2,5 THIOPHENE - Ce sont des cristaux incolores très légèrement jaunes, pratiquement insolubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther et assez solubles dans l'eau. Après recristallisation dans l'eau, ce diacide fond à 360°. Cette température de fusion a été déterminée en tube scellé sur bloc, d'après les indications de (62).

Analyse - Calculé pour $C_6H_4O_4S$ : C 41,87 H 2,34
Trouvé : C 41,82-41,60 H 2,65-2,55

CARBOXY-2 CHLORO-4 ETHYL-5 THIOPHENE - Ce sont des cristaux incolores très peu solubles dans l'eau. Ils fondent à 143° après cristallisation dans le benzène. Les résultats de l'analyse nous ont montré que le composé que nous avons obtenu contenait du chlore :

Analyse - Calculé pour $C_7H_7O_2SCl$ :
C 44,09 H 3,70 Cl 18,60
Trouvé :
C 44,29-44,03 H 3,73-3,78 Cl 18,66-18,44

Masse moléculaire : Calculée 190,6
Trouvée 196

DICARBOXY-2,5 CHLORO-3 THIOPHENE - Afin de préciser la structure du composé $C_7H_7O_2SCl$, nous avons effectué la dégradation suivante :

On dissout 1 g 5 de monoacide chloré dans une solution de 25 g de potasse dans 150 g d'eau. A cette solution portée à 80° on ajoute 100 cm3 d'une solution normale de permanganate de potassium. On laisse refroidir, puis on ajoute au produit de la réaction une solution glacée d'acide sulfurique, jusqu'à réaction fortement acide.

On extrait à l'éther. On sèche et concentre à sec la solution éthérée.

On traite le résidu par le benzène chaud, ce qui nous permet d'éliminer le produit de départ n'ayant pas réagi. Le solide insoluble dans le benzène est cristallisé dans l'eau : on obtient de belles aiguilles incolores fondant à 259°. Les résultats de l'analyse montrent qu'il s'agit du dicarboxy-2,5 chloro-3 thiophène.

Analyse - Calculé pour $C_6H_3O_4ClS$ :
C 34,88 H 1,46 Cl 17,16
Trouvé :
C 35,33-35,38 H 1,80-1,81 Cl 17,34-17,36

Masse moléculaire : Calculée 206,6
Trouvée (acidimétrie) 223,4

Ce résultat confirme la structure attribuée au monoacide chloré : il prouve que le chlore est fixé sur le noyau thiophé-

nique et non sur la chaîne éthyl qui a donc été respectée par l'oxydation à l'hypochlorite.

BROMO-4 CARBOXY-2 ETHYL-5 THIOPHENE - Ce sont des cristaux incolores très peu solubles dans l'eau. F = 160°

Analyse - Calculé pour $C_7H_7O_2SBr$ :

| | | |
|---|---|---|
| C 35,76 | H 3,00 | Br 33,99 |
| | Trouvé : | |
| C 35,88-35,75 | H 3,15-3,19 | Br 33,85-34,09 |

Masse moléculaire : Calculée 235,1
Trouvée (acidimétrie) 236,1

BROMO-3 DICARBOXY-2,5 THIOPHENE - Il fut préparé à partir du composé précédent, par oxydation permanganique alcaline, dans les conditions décrites pour l'oxydation du carboxy-2 chloro-4 éthyl-5 thiophène. On obtient des aiguilles incolores fondant à 269°.

Analyse - Calculé pour $C_6H_3BrO_4S$ :

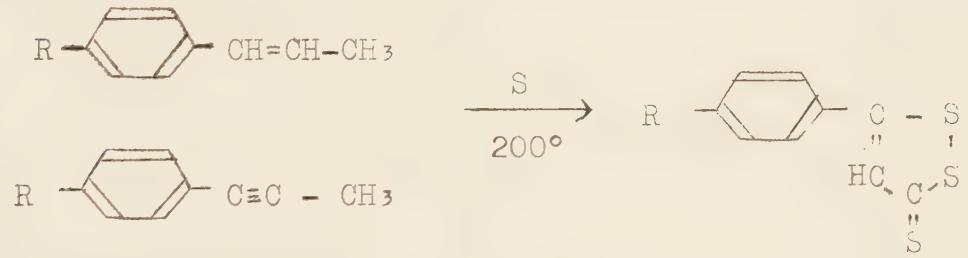
| | | |
|---|---|---|
| C 28,70 | H 1,20 | Br 31,83 |
| | Trouvé : | |
| C 29,07-28,89 | H 1,42-1,42 | Br 31,48-31,63 |

Masse moléculaire : Calculée : 251,06
Trouvée (acidimétrie) 264,67

## Chapitre III

## ETUDE DE LA SULFURATION DE QUELQUES COMPOSES COMPORTANT UNE LIAISON ACETYLENIQUE

On connait depuis longtemps la préparation de produits thiophéniques par action du soufre sur des composés acétyléniques . En 1883, V.Meyer et T.Sandmeyer (4) obtiennent du thiophène par action de l'acétylène sur le soufre. Dans cette réaction, la formation de thiophtènes, en même temps que du thiophène, fut mise en évidence en 1908 par Chapelle (63) et De Coninck (64). En 1911, Steinkopf (63bis) prépare le thiophène en faisant passer un courant d'acétylène sur des pyrites de fer entre 300° et 400°. En 1917, R.Meyer et Wesche étudient la préparation des thiophtènes à partir du soufre et de l'acétylène (65). Depuis, de nombreux chercheurs ont étudié cette dernière réaction : parmi ceux-ci citons F.Challenger et J.B.Harrisson (66). Mais à notre connaissance la formation de dithiole-1,2 thione-3 par sulfuration de composés acétyléniques n'avait pas été observée. C'est l'étude de ce deuxième type de réaction qu'ont entrepris récemment MM. N.LOZAC'H et M. DENIS ainsi que nous-même (67) : le p.méthoxyphényl-1 propyne et le phényl-1 propyne, par action du soufre à 200°, donnent les dithiole-1,2 thiones-3 correspondantes, par un processus exactement similaire à celui qui conduit des alcényl benzènes correspondants aux mêmes dithiole-thiones :




(R étant H ou $CH_3O$-)

Enfin Y.Mollier (35) signale que l'action du soufre à 200° sur le diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 (en solution dans le benzoate d'éthyle) permet d'obtenir un composé cristallisé rouge fondant à 119°5. Cet auteur pense que ce composé est sans doute la méthyl-4' thiényl-2' : 4 dithiole-1,2 thione-3.

Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude, en soumettant à la sulfuration des composés comportant à la fois une liaison acétylénique et une ou deux fonctions alcools.

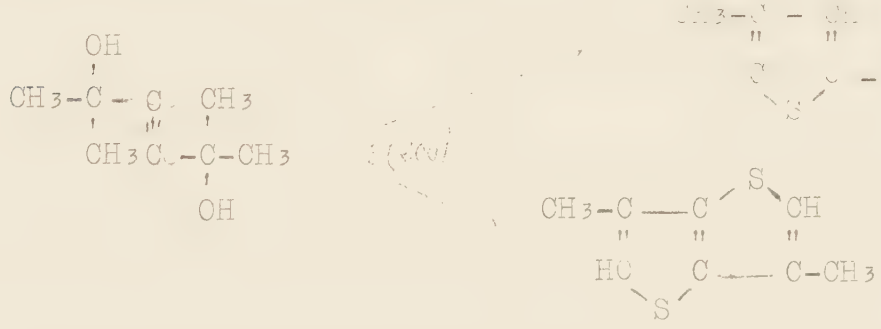
Nous avons soumis ces produits non seulement à l'action du soufre, mais encore à l'action du pentasulfure de phosphore ou encore de leur mélange; en effet, on sait que l'on peut fixer du soufre sur des composés comportant une ou plusieurs fonctions alcool, par réaction du pentasulfure de phosphore. On sait que l'on peut ainsi obtenir des thiols à partir des alcools. Citons aussi l'obtention du thiophène par Paal et Tafel en 1885, par action du pentasulfure de phosphore sur l'érythrite(68) et la synthèse du thiophtène par Biedermann et Jocobson en 1885, par action du "trisulfure de phosphore" sur l'acide citrique (69).

Nous avons d'abord étudié la sulfuration de quelques γ-glycols acétyléniques, puis celle d'alcools α-acétyléniques. Enfin, pour préciser le rôle joué dans ces réactions par la fonction alcool, nous avons étudié la sulfuration de quelques alcools saturés.

## SULFURATION DES γ-GLYCOLS ACETYLENIQUES

### Sulfuration du diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5

Continuant les travaux de Y.Mollier (35) nous avons essayé diverses conditions de sulfuration sur ce glycol. Les résultats positifs de cette étude ont été les suivants :
Le diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5, traité par le soufre à 200° donne simultanément la méthyl-4' thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3 (déjà isolée par Y.Mollier) et le diméthyl-4,4' thiéno-2,3'/3',2' thiophène :



Traité par le mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore, sans solvant, ce même glycol conduit seulement au diméthyl-4,4' thiéno-2,3'/3',2' thiophène.

L'action du pentasulfure de phosphore, dans le xylène bouillant, n'a pas donné de résultat.

ACTION D'UN MELANGE DE SOUFRE ET DE PENTASULFURE DE PHOSPHORE - 30 g de glycol acétylénique sont chauffés avec 30 g de soufre et 10 g de pentasulfure de phosphore dans 60 g de diphényle. Au début, il distille de l'eau qu'on élimine, puis le mélange tourne au rouge foncé. On maintient le reflux (210-220°) pendant 20 minutes.

Le produit de la réaction est traité de la manière habituelle. Après précipitation mercurique, destruction du précipité mercuriel, et chromatographie, il fut obtenu des aiguilles jaunes d'or F. = 97°-98°, en quantité trop faible pour permettre une étude ultérieure.

ACTION DU SOUFRE SEUL - 30 g de diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 sont chauffés avec 30 g de soufre : il se produit d'abord un départ d'eau, puis la température est maintenue à 200-210° pendant 2 heures. Après filtration la solution est diluée de 6 fois son volume d'éther. Après repos et filtration, on traite par le chlorure mercurique en solution acétonique. Le précipité est isolé et décomposé par la méthode habituelle. Le produit obtenu est repris par de l'éther de pétrole mélangé de 10°/o de benzène, puis on chromatographie. Des fractions de tête on a isolé un produit cristallisé jaune clair, qui fond à 96° après cristallisation dans le benzène, puis le cyclohexane. Ce produit donne une dépression de température de fusion avec le composé jaune d'or F. = 97-98°, obtenu dans la précédente sulfuration. La quantité obtenue étant trop faible, nous n'avons pu poursuivre l'étude de ce composé.

Des fractions de coeur on a isolé des cristaux rouge-orangé fondant à 119°, de méthyl-4' thiényl-2' :4 dithiole-1,2 thione-3 (35).

Enfin, le filtrat de la précipitation mercurique a été lavé par une solution aqueuse de sulfure de sodium, puis par de la soude diluée et enfin par de l'eau. Après séchage, on évapore à sec. Le résidu est lavé par l'éther, puis filtré pour éliminer le soufre. La solution éthérée est concentrée, puis distillée sous 2 mm. La fraction 90-130° cristallise par refroidissement. Après recristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles incolores fondant à 90°.

Analyse - Calculé pour $C_8H_8S_2$ : C 57,09 H 4,79
Trouvé : C 57,29-57,27 H 5,15-4,99

Cette analyse correspond à la formule du diméthyl-4,4' thiéno-2,3/3',2' thiophène (IV).

La structure attribuée à ce produit est confirmée par le fait qu'il donne un picrate (cristaux rouges F. = 100°).

Sulfuration de l'octyne-4 diol-3,6 -

Nous n'avons obtenu de dérivé sulfuré de ce glycol qu'en faisant agir le soufre en solution dans le benzoate d'éthyle : on obtient le diméthyl-5,5' thiéno-2,3/3',2' thiophène, par le processus réactionnel exposé précédemment.

Nous avons préparé ce glycol par action de l'aldéhyde propylique sur le dimagnésien de l'acétylène, d'après une méthode déjà décrite (71,72).

L'octyne-4 diol-3,6 obtenu fut distillé en présence de t-butyl catéchol. Il bout à 118° sous 3 mm. La littérature indique $Eb_4$ = 119° (71).

Nous n'avons obtenu de dérivé sulfuré de ce glycol qu'en faisant agir le soufre dans le benzoate d'éthyle. 25 g d'octyne diol sont chauffés avec 25 g de soufre dans 25 cm³ de benzoate d'éthyle. Au début il y a une vive réaction, avec départ d'eau. On maintient le mélange à 200-210° pendant 45 minutes. Le produit de la réaction noircit et s'épaissit; on le reprend par du xylène, puis de l'éther, et on laisse reposer 12 heures. On filtre puis on ajoute du chlorure mercurique en solution acétonique. Le précipité obtenu essoré, puis traité de la manière habituelle ne nous a pas fourni de dithiole-thione. Le filtrat de la précipitation mercurique a été traité par la méthode exposée plus haut. La fraction distillant entre 110 et 140° sous 13 mm se solidifie par refroidissement. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des paillettes incolores fondant à 122°, qui sont probablement du diméthyl-5,5' thiéno-2,3/3', 2' thiophène (V).

Analyse - Calculé pour $C_8H_8S_2$ : C 57,09 H 4,79
Trouvé : C 56,91-56,61 H 4,98-4,83

Sulfuration du diméthyl-3,6 octyne-4 diol-3,6

Le seul composé que nous avons obtenu par sulfuration de ce glycol est le tétraméthyl-4,5,4',5' thiéno-2,3/3',2' thiophène : ce produit fut obtenu en faisant agir le soufre sans solvant sur le glycol :

29 g de glycol sont chauffés avec 29 g de soufre : au début de l'eau se forme, on l'élimine; on maintient ensuite le mélange à 200-205° pendant 1 h 40; le produit de la réaction qui a beaucoup épaissi, est repris par du toluène. Après filtration la solution obtenue est distillée au bain-marie sous vide, pour éliminer le solvant. Le résidu est distillé sous 1/10 de mm, en chauffant à l'aide d'un bain de paraffine jusqu'à 200° environ. On reprend le distillat par l'acétone à chaud, et on laisse reposer 12 heures. On filtre le soufre qui a précipité, puis on traite par le chlorure mercurique (en solution acétonique), de la manière habituelle. Le précipité mercuriel, décomposé, n'a pas donné de dithiole-thione. Le filtrat de la précipitation mercurique a été traité de la manière décrite précédemment. La fraction distillant vers 100° sous 1 mm se solidifie par refroidissement. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool nous avons obtenu des paillettes incolores fondant à 138°. Ce produit est vraisemblablement le tétraméthyl-4,5,4',5' thiéno-2,3/3',2' thiophène.

Analyse - Calculé pour $C_{10}H_{12}S_2$ : C 61,17 H 6,16
Trouvé : C 61,14-61,21 H 6,26-6,09

Ce composé donne un picrate, se présentant sous la forme de cristaux rouge foncé fondant à 150°.

Sulfuration de l'hexyne-3 diol-2,5

Nous avons préparé ce glycol par action de l'aldéhyde éthylique sur le dimagnésien de l'acétylène (73). Il bout à 98-102° sous 3 mm. La littérature indique $Eb_{13}$ = 126-128° (73).

Nous espérions obtenir, par sulfuration de ce glycol, le thiéno-2,3/3',2' thiophtène non substitué. Nos essais de sulfuration, par les divers procédés décrits à propos du diméthyl hexyne diol, n'ont pas eu de résultat.

Sulfuration du Méthyl-2 hexyne-3 diol-2,5

Nous avons fait agir le bromure d'éthyl-magnésium sur le méthyl-3 butyne-1 ol-3. Le complexe magnésien obtenu a été traité par l'aldéhyde éthylique, et nous avons ensuite hydrolysé pour obtenir le glycol. Nous avons conduit cette préparation d'après un procédé décrit dans la littérature (74). Le méthyl hexyne diol bout à 100-104° sous 3 à 4 mm. La littérature indique $Eb_{2,5}$ = 88-92 (74).

Les divers essais de sulfuration de ce glycol n'ont donné aucun résultat positif.

Conclusion -

En résumé, cette étude de la sulfuration de quelques γ-glycols acétyléniques nous a amené à la conclusion suivante :

La seule réaction de sulfuration de γ-glycols acétyléniques susceptible de quelque généralité est celle qui donne naissance à des composés comportant deux noyaux thiophéniques fusionnés.

Ce résultat est intéressant, car ces thiéno-2,3 / 3',2' thiophènes sont nouveaux, et ne semblent pas aisés à préparer par d'autres voies.

C'est en faisant agir le soufre (avec ou sans solvant) sur le glycol acétylénique vers 200° que l'on obtient le dérivé thiéno-thiophénique dans les meilleures conditions. Le mécanisme de cette réaction serait, selon nous, le suivant : le glycol donne probablement d'abord le diényme sous l'action de la chaleur (il y a départ d'eau). Ensuite le soufre attaque le diényme en le déshydrogénant, puis en se fixant sur lui.

| Dérivés du thiéno-2,3/3'2' thiophène obtenus. | F. du composé | F. du picrate | Glycol de départ. |
|---|---|---|---|
| Diméthyl-4,4' | 90° | 100° | diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 |
| Diméthyl-5,5' | 122° | - | octyne-4 diol-3,6 |
| Tétraméthyl-4,5,4',5' | 138° | 150° | diméthyl-3,6 octyne-4 diol-3,6 |

Il est fait mention, dans la littérature, d'un"diméthyl thiophène" obtenu par action du soufre sur l'octène-2 et l'octane (75 et 10b). La formule de ce produit qui fond à 116-117°, (10b) est encore controversée (75). En tous cas, il nous semble fort peu probable, vu l'écart des points de fusion, qu'il s'agisse de l'un des deux diméthyl-thiophtènesdont nous avons décrit la synthèse.

SULFURATION D'ALCOOLS α-acétyléniques

Sulfuration du méthyl-3 pentyne-1 ol-3

Nous avons soumis cet alcool à différentes conditions de sulfuration.

Le soufre réagit vers 210° sur le méthyl-pentynol (on emploie le diphényle comme solvant). Le produit de cette réaction est l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3) :

On peut supposer que cette réaction se fait par l'intermédiaire d'un diényne. La liaison acétylénique peut fixer l'hydrogène sulfuré (76) et il a été montré que l'on peut obtenir des dithiole thiones à partir de mercaptans (18).

SULFURATION - Nous avons d'abord essayé l'action du pentasulfure de phosphore, dans le xylène : il y a une vive réaction mais nous n'avons pu isoler rien d'intéressant par traitement du produit de la réaction.

Le mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore, dans le diphényle, attaque aussi le méthyl pentynol. Du produit de la réaction nous avons pu isoler l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

Le meilleur résultat fut obtenu en faisant agir le soufre seul vers 210° sur l'alcool acétylénique, en employant le diphényle comme solvant. Dans ces conditions, on obtient l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 dans de meilleures conditions qu'en présence de pentasulfure de phosphore, car la présence de ce dernier dans le milieu réactionnel semble favoriser la formation de composés huileux incristallisables qui gênent l'isolement de la dithiole-thione.

Le meilleur procédé de sulfuration fut donc le suivant : Dans un ballon de 1 litre à 2 tubulures latérales, on place 60 g de soufre et 60 g de diphényle, bien mélangés. On équipe le ballon d'un thermomètre plongeant à l'intérieur, d'une ampoule à robinet et d'une colonne à distiller de 10 cm, qui est reliée à un réfrigérant descendant. Ce réfrigérant aboutit à un récepteur relié à un dispositif d'évacuation des gaz incondensables. L'appareil est conçu de façon à ce que l'on puisse rapidement remplacer le récepteur par un récipient identique. On chauffe le ballon à l'aide d'un bain métallique. Quand le mélange de soufre et de diphényle atteint 210°, on ajoute goutte à goutte 20 g de méthyl pentynol. Comme cet alcool est relativement volatil (Eb = 121°) il distille en partie. On recycle l'alcool acétylénique non réagi, après l'avoir séché sur carbonate de potassium, et ceci jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien. On maintient le milieu réactionnel entre 200 et 210° pendant 3 heures. On reprend par le xylène le mélange encore chaud. Après refroidissement on dilue par un égal volume d'éther.

On laisse reposer pendant 12 heures. La solution est filtrée puis additionnée de chlorure mercurique en solution acétonique. Le précipité obtenu est isolé et traité de la manière habituelle. Après chromatographie sur alumine, on a obtenu des aiguilles d'un jaune orangé, fondant à 36° après cristallisation dans l'alcool. On a redissous ces aiguilles dans l'éther de pétrole pur, et on a effectué une seconde chromatographie sur alumine. Le coeur donne un produit qui fond à 39° après deux cristallisations successives dans l'alcool. Ce composé ne donne pas de dépression de la température de fusion, par mélange avec un échantillon d'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 (F.=41°) préparée par une autre méthode. Cet écart est explicable pour les composés de ce genre,qui ont une constante cryoscopique élevée : la moindre impureté suffit à abaisser quelque peu le point de fusion.

A titre de vérification, nous avons cependant soumis notre composé à l'analyse : le résultat confirme qu'il s'agit bien de l'éthyl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Analyse - Calculé pour $C_6H_8S_3$ | | | |
| | C 40,87 | H 4,57 | S 54,56 |
| Trouvé | C 40,95-40,95 | H 4,83-4,87 | S 55,26-55,16 |

Sulfuration du méthyl-3 butyne-1 ol-3

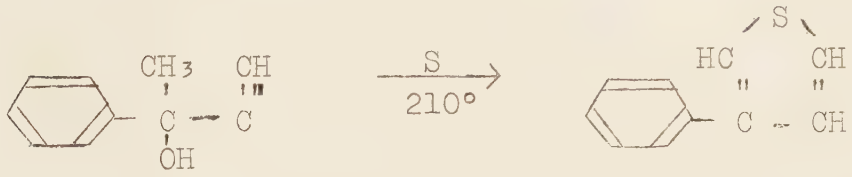
Cet alcool acétylénique, par action du soufre à 210° en solution dans le diphényle, donne la diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 :

Nous avons adopté ici le mode opératoire que nous venons de décrire pour la sulfuration du méthyl-pentynol :

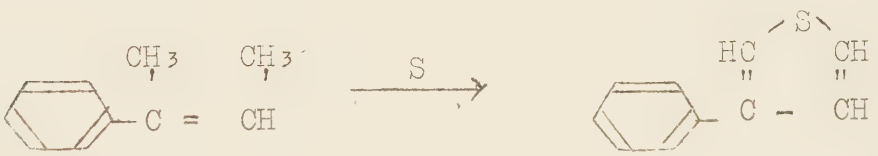
30 g d'alcool acétylénique sont versés peu à peu sur un mélange de 90 g de soufre et de 90 g de diphényle portés à 210°. On a obtenu finalement des cristaux orangés fondant à 96° après sublimation sous 13 mm. Ce composé a été identifié à un échantillon de diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3, préparée par une autre méthode. Le mélange des deux produits ne donne lieu à aucune dépression de la température de fusion. Le rendement en dithiole-thione est de 3°/c par rapport au méthyl-butynol.

Sulfuration du phényl-3 butyne-1 ol-3

Par sulfuration de cet alcool acétylénique nous n'avons pas obtenu de dithiole-thione, mais du phényl-3 thiophène selon la réaction :



Ce résultat s'explique aisément, à la lumière des travaux de Voronkov et de ses collaborateurs (21, 77, 78, 79). En effet, ces auteurs ont préparé des dithiole-thiones par action du soufre sur des alcényl-benzènes (21). Cependant, parmi ces derniers composés, le phényl-2 butène-2 fait exception, puisqu'il donne, par action du soufre, le phényl-3 thiophène et non pas la phényl-4 méthyl-5 dithiole-1,2 thione-3 que l'on pourrait attendre :



D'ailleurs, nous avons vu dans le premier chapitre que l'alcényl-thiophène homologue donnait par sulfuration le 2-3' dithiényle en même temps que de la méthyl-5 thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3.

PHENYL-3 BUTYNE-1 OL-3 - Cet alcool acétylénique a été déjà préparé par de nombreux auteurs, qui suivent des méthodes diverses. Nous avons choisi la méthode à la potasse, d'après un procédé décrit à propos de la synthèse d'autres alcools acétyléniques(80), mais non encore appliquée à la préparation du phényl-3 butyne-1 ol-3. L'acétophénone est condensée, par cette méthode, sur l'acétylène :

Dans un ballon de 3 litres à 2 tubulures latérales muni d'un agitateur rotatif très efficace, et d'une ampoule à brôme, on verse 700 cm3 de méthylal séché sur sodium, puis 210 g de potasse en poudre et 10 g d'amidure de sodium. Le rôle de l'amidure est ici d'absorber les traces d'humidité contenues dans la potasse, ce procédé permet d'éviter de fondre cette dernière. On agite vigoureusement et on refroidit extérieurement le ballon par de la glace. Après 15 minutes environ, on introduit de l'acétylène pur et sec dans le ballon tandis que l'on maintient le bain réfrigérant. Le tube d'amenée d'acétylène ne plonge pas dans le liquide. Ce gaz se dissout très bien dans la solution de méthylal grâce à l'agitation énergique. Quand le mélange est pratiquement saturé d'acétylène, on introduit goutte à goutte par l'ampoule à robinet 170 g d'acétophénone dissous dans 175 cm3 de méthylal sec. On poursuit l'introduction d'acétylène et on refroidit toujours le ballon. On laisse encore passer un courant d'acétylène pendant 5 heures, pour bien saturer le mélange. On laisse ensuite reposer 12 heures à la température ambiante. Le mélange est devenu pâteux. On introduit peu à peu de la glace dans le mélange jusqu'à dissolution complète du solide. On décante alors, extrait la phase aqueuse au méthylal. Les solutions organiques, réunies, sont lavées avec très peu d'eau, puis séchées sur carbonate de potassium. On sature ensuite de gaz carbonique pour éliminer complètement la potasse. On filtre, distille le méthylal, puis rectifie. L'acétophénone non réagie distille d'abord, puis on recueille la fraction qui distille entre 100 et 110° sous 16 mm. Par refroidissement, cette fraction se solidifie. On a obtenu ainsi des cristaux incolores fondant à 48-49°. La littérature indique pour le phényl-3 butyne-1 ol-3 : $Eb_{12}$= 102-103°. F.= 49° (81).

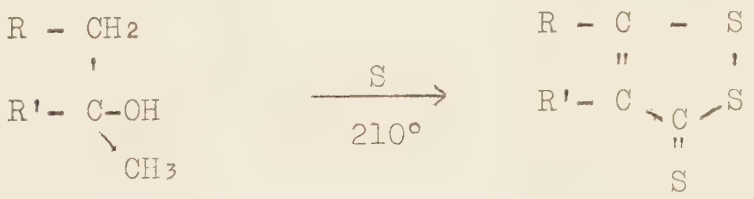
En poursuivant la rectification, nous avons obtenu quelques grammes d'une huile légèrement jaune qui se solidifie par refroidissement. Il s'agit vraisemblablement du diphényl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 (82).

SULFURATION - On chauffe 31 g de l'alcool acétylénique précédent avec 90 g de benzoate d'éthyle et 80 g de soufre. Il y a une vive réaction et on élimine l'eau formée. Puis on maintient le mélange à 210-215° pendant 2 heures. On reprend le mélange encore chaud par du xylène. Après refroidissement on dilue par de l'éther. On laisse reposer 12 heures. Après filtration, on traite par le chlorure mercurique en solution acétonique. Le traitement du précipité obtenu n'a pas donné de résultat.

Le filtrat de la précipitation mercurique a été traité par la méthode que nous avons décrite précédemment. Après élimination du benzoate d'éthyle, on a recueilli la fraction distillant entre 100 et 140° sous 13 mm. Elle se solidifie partiellement par refroidissement. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des paillettes incolores fondant à 91°. Il s'agit du phényl-3 thiophène. La littérature indique F.= 91°5-92° (77,78).

SULFURATION D'ALCOOLS SATURES

Afin de compléter notre étude, nous avons sulfuré quelques alcools aliphatiques saturés de structure analogue à celle des alcools $\alpha$-acétyléniques étudiés plus haut. Nous avons groupé ces derniers résultats dans le tableau ci-après. Ils sont comparables à ceux obtenus avec les alcools acétyléniques. En particulier on a :



Cette réaction est tout à fait analogue à celle de la sulfuration du méthyl-butynol.

Les alcènes et les alcools $\alpha$-acétyléniques ou saturés de même squelette carboné semblent donc se comporter de la même manière à la sulfuration : le composé sulfuré finalement obtenu est en règle générale une dithiole-1,2 thione-3.

| Alcool de départ | Composé obtenu | Rendement en dithiole-thione |
|---|---|---|
| Méthyl-2 propanol-2 | Méthyl-4 dithiole-1,2 thione-3 | 2°/o |
| Méthyl-2 butanol-2 | Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 | 13°/o |
| Méthyl-3 butanol-1 | Diméthyl-4,5 dithiole-1,2 thione-3 | 8°/o |

Le mode opératoire de la sulfuration est ici, à peu de détails près, celui employé pour le méthyl-3 pentyne-1 ol-3. Cependant, remarquons que la présence de pentasulfure de phosphore dans le milieu réactionnel (5°/o environ par rapport au soufre) est ici indispensable pour que la réaction se fasse. Nous avons vu que dans le cas des alcools acétyléniques la présence du pentasulfure de phosphore lors de la sulfuration gênait l'isolement final de la dithiole-thione.

---

# CONCLUSION

L'étude de l'action du soufre sur les alcényl-thiophènes nous a montré que ces composés se sulfurent en général de la même manière que les alcényl-benzènes correspondants. Cependant, un composé de structure nouvelle a été préparé par action du soufre sur le thiényl-2':2 propène, alors que les résultats obtenus en série benzénique nous faisaient attendre ici une dithiole-thione.

Par action du pentasulfure de phosphore sur des composés dicarbonylés du thiophène, nous avons préparé un certain nombre de dithiole-thiones thiophéniques. Cette méthode semble la plus intéressante car c'est elle qui nous a donné les meilleurs rendements.

Un certain nombre de ces dithiole-thiones thiophéniques ont été obtenues par les deux voies, ce qui confirme leur structure.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-après les dithiole-thiones thiophéniques que nous avons préparées.

Dithiole-1,2 thiones-3 dérivées du thiophène

| Dithiole-thione | F. | Méthode de préparation |
|---|---|---|
| Thiényl-2':4 dithiole-1,2 thione-3 | 100° | A |
| Thiényl-2':5 " | 130° | A et B |
| Méthyl-5 thiényl-2':4 " | 76° | A et B |
| Méthyl-4 thiényl-2':5 " | 90° | A et B |
| Diméthyl-5,5'thiényl-2':4 " | 98° | A |
| Diméthyl-3',4' thiényl-2':4" | 120° | A |
| Méthyl-5' thiényl-2':5 " | 114° | B |
| Diméthyl-4,5'thiényl-2':5 " | 101° | B |
| Ethyl-4 méthyl-5 thiényl-2':4" | 96° | B |
| Ethyl-5' méthyl-5 thiényl-2':4 " | 51° | A |
| Ethyl-5' thiényl-2':5 " | 68° | B |
| Ethyl-5' méthyl-4 thiényl-2':5 " | 72°5 | B |
| Diéthyl-4,5' thiényl-2':5 " | 63° | B |
| Méthyl-4' thiényl-2':4 " | 119°5 | C |

Méthode A : par action du soufre sur un alcényl-thiophène
Méthode B : par action du pentasulfure de phosphore sur un composé dicarbonylé
Méthode C : synthèse directe par action du soufre sur un γ-glycol acétylénique.

Afin d'essayer une synthèse plus directe de ces composés, nous avons abordé ensuite l'étude de la sulfuration de composés acétyléniques. Contrairement à notre attente, la réaction de sulfuration la plus générale en ce qui concerne les γ-glycols acétyléniques, est celle qui conduit aux dérivés du thiéno-2,3/ 3',2' thiophène.

Enfin, nous avons montré que l'on pouvait obtenir des dithiole-thiones par sulfuration d'alcools α-acétyléniques aussi bien que d'alcools saturés ou d'alcènes de même squelette carboné.

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Caen, sous la direction de M.le Professeur LOZAC'H. Je ne voudrais pas terminer sans lui exprimer mes bien vifs remerciements. Je dois aussi exprimer ma reconnaissance à M.VIALLE, Maître de Conférences, dont j'ai apprécié maintes fois les conseils. Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il m'a apportée.
Je dois aussi remercier le Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, ainsi que le Laboratoire Municipal de la Ville de Paris qui ont effectué les microanalyses que nous avons citées.

---

# BIBLIOGRAPHIE

(1) V.MEYER, Die Thiophengruppe, Braunschweig, 1888, pp.1-2

(2) V.MEYER, loc.cit.p.39

(3) V.MEYER et K.NEURE, Ber.dtsch.Chem.Ges.,20, 1756 (1887)

(4) V.MEYER et T.SANDMEYER, Ber.,16, 2176 (1883)

(5) H.D.HARTOUGH, Thiophene and its derivatives, Interscience (New-York 1952)

(6) H.E.RASMUSSEN, R.C.HANSFORD et A.N.SACHANEN, Ind.Eng.Chem., 38, 376 (1946)

(7) E.H.FARMER et F.W.SHIPLEY, J.polymer Sci.,I, 293 (1946)

(8) E.H.FARMER et F.W.SHIPLEY, J.Chem.Soc.1947, p.1519

(9) G.A.BARBAGLIA, Ber., 17, 2654 (1884)

(10)W.FRIEDMANN, Ber., 49 a) pp.50,683,1352
b) pp.1551, 1344

(11)A.MANSEAU, Bull.Trav.Pharm., Bordeaux, 60, 115 (1922)

(12)B.BOTTCHER, Brevet Français n°871.802 du 29-4-1941
I)addition à ce brevet : le 12-3-1943 (n°52.793)

(13)O.GAUDIN a) Brevet français n°941.543 du 4-2-1947
b) le addition à ce brevet : le 5-6-1947 (n°56.639)

(14)O.GAUDIN et R.POTTIER, C.R., 224, 479 (1947)

(15)O.GAUDIN et N.LOZAC'H, C.R., 224, 577 (1947)

(16) N.LOZAC'H, C.R., 225, 686 (1947)

(16 bis)N.LOZAC'H et O.GAUDIN, C.R., 225, 1162 (1947)

(17)B.BOTTCHER et A.LUTTRINGHAUS, Ann.,557, 89 (1947)

(18)A.LUTTRINGHAUS, H.B.KONIG et B.BOTTCHER, Ann.,560,201(1948)

(19)R.S.SPINDT, D.R.STEVENS et W.E.BALDWIN, J.Am.Chem.Soc.,73 3693 (1951)

(20)N.LOZAC'H, Bull.Soc.Chim.(5),16,840(1949)

(21)M.G.VORONKOV, A,S.BROUN et G.B.KARPENKO, Doklady Akad.Nauk. SSSR,59,1437(1948)
Zhur.Ob.Khim.,19,1144(1949)

(22)J.SCHMITT et A.LESPAGNOL,C.R.,230,551 et 1774(1950)
Bull.Soc.Chim.1950,p.459

(23)Y.MOLLIER,Thèse Ing.Docteur, Caen 1952
(24)A.MANESSIER, Gazz.Chim.Ital.46-1,234(1915)
(25)N.LOZAC'H et L.LEGRAND, C.R.,234 ,1291(1952)
(26)L.LEGRAND, Y.MOLLIER et N.LOZAC'H, Bull.Soc.Chim.1953,p.327
(27)N.LOZAC'H et J.TESTE, C.R.,234,1891(1952)
(28)J.TESTE et N.LOZAC'H, Bull.Soc.Chim.1954,p.492
(29)Y.MOLLIER et N.LOZAC'H, Bull.Soc.Chim.1952,p.1076
(30)A.LUTTRINGHAUS et U.SCHMIDT, Chem.Zeitung 1953,p.135
(31)B.BOTTCHER, Brevet Français n°1.043.553 du 21-2-1950
(32)G.VAVON,R.DULOU et N.LOZAC'H, Manipulations, Masson, Paris 1946, p.45
(33)L.LEGRAND, Bull.Soc.Chim.1953,p.561
(34)B.BOTTCHER et F.BAUER, Ber.,84,458(1951)
(35)Y.MOLLIER. Bull.Soc.Chim.1953,p.561
(36)A.W.WESTON et R.J.MICHAELS Jr., Organic Syntheses,31,108(1951)
(37)J.R.JOHNSON et G.E.MAY, Organic Syntheses,Coll.Vol.II,8(1943)
(38)H.D.HARTOUGH, Loc.Cit.p.395
(39)W.J.KING et F.F.NORD, J.Org.Chem.,14,638(1949)
(40)P.CAGNIANT et Mme P.CAGNIANT, Bull.Soc.Chim.1952,p.717
(41)W.STEINKOPF, H.FROMMELS et J.LEO, Ann.,546,199(1941)
(42)H.D.HARTOUGH, J.Am.Chem.Soc.,73,4033(1951)
(43)V.THOMAS, C.R.,146,642(1908) et Bull.Soc.Chim.1909,732
(44)G.VAVON, R,DULOU et N.LOZAC'H, Loc.Cit.p.II
(45)A.F.SHEPARD, A.L.HENNE et Th.MIDGLEY Jr.,J.Am.Chem.Soc.,56 1355 (1934)
(46)H.D.HARTOUGH, Thiophene and its derivatives,p.505
(47)A.WAHL et M.DOLL, Bull.Soc.Chim.1913,p.277
(48)R.LEVINE et C.R.HAUSER, J.Am.Chem.Soc.,66,1768(1944)
(49)H.D.HARTOUGH et L.G.CONLEY, J.Am.Chem.Soc.,69,3096(1947)
(50)H.G.GROSE et E.E.CAMPAIGNE, J.Am.Chem.Soc.,71,3258(1949)
(51)K.B.WIBERG et H.F.McSHANE, Organic Syntheses,29,31(1949)
(52)F.F.BLICKE et F.LEONARD, J.Am.Chem.Soc.,68,1934(1946)

(53)J.H.FORD,G.C.PRESCOTT et D.R.COLINGSWORTH, J.Am.Chem.Soc., 72,2111(1950)

(54)A.J.ATTWOOD, A.S.STEVENSON et J.F.THORPE, J.Chem.Soc., 1923,1762

(55)S.M.Mac ELVAIN, J.Am.Chem.Soc.,51,3124(1929)

(56)C.S.MARVEL et F.D.HAGER, Organic Syntheses, Coll.Vol.I,248 (1943)

(57)W.WISLICENUS, Ber.,20,2930(1887)

(58)K.V.AUWERS et W.SHMIDT, Ber.,58,536(1925)

(59)H.D.HARTOUGH, Thiophene and its derivatives,p.312

(60)E.SCHLEICHER, Ber.,18,3018(1885)

(61)J.F.BUNNETT, D.M.BACHMAN, L.P.SNIPPER et J.H.MALONEY, J.Am.Chem.Soc.,71,1493(1949)

(62)H.D.HARTOUGH et A.I.KOSAK, J.Am.Chem.Soc.,69,1012(1947)

(63)G.CAPELLE, Bull.Soc.Chim.(4),3,150(1908)

(63 bis)W.STEINKOPF, Chem.Ztg.,35,1908(1911)

(64)W.C.de CONINCK, Bull.Acad.Roy.Belg.,Sciences,1908,p.303

(65)R.MEYER et H.WESCHE, Ber.,50,422(1917)

(66)F.CHALLENGER et J.B.HARRISSON, J.Inst.Petrol.Techn.,21,135(1935)

(67)N.LOZAC'H et M.DENIS, Bull.Soc.Chim.1953,p.1016

(68)C.PAAL et J.TAFEL, Ber.,18,683(1885)

(69)A.BIEDERMANN et P.JACOBSON, Ber.,19,2445(1886)

(70)N.LOZAC'H, Thèse Paris 1945,p.22

(71)YU.K.YUR'EV, G.YA.KONDRAT'EVA, P.A.AKISHIN et A.A.DERBENEVA, Zhur.Ob.Khim.,22,339(1952)

(72)W.J.DORAN et E.M.Van HEYNINGEN, Brevet U.S.n°2.561.688(1951)

(73)G.DUPONT, Thèse Paris 1912,p.10

(74)I.N.NAZAROV et I.V.TORGOV, Zhur.Ob.Khim.,18,1332(1948)

(75)H.D.HARTOUGH, Compounds with condensed thiophene rings, Interscience (New-York 1954),p.377

(76)CHEMISCHE WERKE HULS G.m.b.H., Brevet allemand n°859.307 du 11-12-1952

(77)A.S.BROUN et M.G.VORONKOV, Zhur.Ob.Khim.,17,1162(1947)

(78)A.S.BROUN, M.G.VORONKOV et R.A.SHLYAKHTER, Nauch Buyll. Leningrad Gosudarst.Univ.,n°18,II(1947) n°20,6 (1948)

(79)M.G.VORONKOV, A.S.BROUN et G.B.LARPENKO, Zhur.Ob.Khim.,19, n°10,p.1927(1949)

(80)N.LOZAC'H, Thèse Paris 1945,p.10

(81)H.RUPE et L.GIESLER, Helv.,II,668(1928)

(82)G.DUPONT, Thèse Paris 1912,p.13 et 25.

VU

Le Président du Jury

N.LOZAC'H

VU

Le Doyen,

F.MOREAU

VU et PERMIS d'IMPRIMER

Caen, le 22 JUIN 1955 Mai 1955

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université

P.DAURE

ERRATA

Page 7, ligne 31 : lire 15 g de chlorure (au lieu de 1,5 g)
Page 9, ligne 29, lire bithiényle-2:3' (au lieu de bithiényle-2':3')
Page 13,dernière ligne, lire dithiole-1,2 (au lieu de thiole-1,2)
Page 14,ligne 7, lire 160° (au lieu de 16°)
Page 26,ligne 13, lire propionate (au lieu de proprionate)
Page 42, *On reprend au xylène et laisse reposer *
Page 45, lignes 14 et 16, lire diényne (au lieu de diényme)
" lignes 22,23, lire "diméthyl thiophtène"(au lieu de "diméthyl-thiophène")
Page 54,références 12 et 13a, lire Ière addition (au lieu de le addition)
Page 56, référence 58, lire SCHMIDT (au lieu de SHMIDT)

---